



Interaction plasma-isolant. Applications au lanceur électrothermique et à l'interaction SF6-polyéthylène.

Emmanuel Duffour

► To cite this version:

Emmanuel Duffour. Interaction plasma-isolant. Applications au lanceur électrothermique et à l'interaction SF6-polyéthylène.. Physique mathématique [math-ph]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2000. Français. NNT : . tel-00011655

HAL Id: tel-00011655

<https://theses.hal.science/tel-00011655>

Submitted on 21 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'Ordre : D.U. 1250

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N ° 296

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
(Spécialité Physique des Plasmas)

par

Emmanuel DUFFOUR
Diplôme d'Études Approfondies

INTERACTION PLASMA-ISOLANT. APPLICATIONS AU
LANCEUR ÉLECTROTHERMIQUE ET À L'INTERACTION
 SF_6 -POLYÉTHYLÈNE.

Soutenue publiquement le 12 Décembre 2000, devant la commission d'examen

Président : MATHIOT J.F.

Examineurs : ANDRÉ P.
AUBRETON J.
BRUNET L.
JACQUET M.
LEFORT A.
MALFREYT P.
TURBAN G.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT), UMR 6069 du CNRS de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, en collaboration avec le groupe GIAT Industries de Bourges.

*Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur **A. LEFORT** de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et dirigé ce travail. Je tiens également à le remercier pour son dynamisme et son optimisme omniprésents.*

*J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur **J. AUBRETON** Chargé de Recherche au Laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface de l'Université de Limoges, pour l'attention particulière qu'il a porté à ce travail.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **G. TURBAN**, Professeur au Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces (IMN) de l'Université de Nantes, pour avoir juger ce travail avec autant d'intérêt.*

*Je remercie vivement Monsieur **J.F. MATHIOT**, Directeur de Recherche au Laboratoire de Physique Corpusculaire (LPC) de l'Université Blaise Pascal, pour sa présence à ce jury et de bien avoir voulu le présider.*

*J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur **L. BRUNET** Chargé d'Études à GIAT Industries à Bourges, pour toutes ses remarques et ses conseils durant ce travail.*

*J'adresse tous mes remerciements à Monsieur **M. JACQUET**, Professeur au Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal, pour le grand intérêt qu'il a porté à ce travail. Je le remercie également de bien avoir voulu participer à ce jury.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **P. MALFREYT**, Maître de Conférences au Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères (TSP) de l'Université Blaise Pascal, pour son dynamisme et ses compétences dans le domaine de la dynamique moléculaire. Je le remercie également pour les discussions constructives au sujet de ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **P. ANDRÉ**, Maître de Conférences au Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT) de l'Université Blaise Pascal, pour ses compétences réelles dans de nombreux domaines : thermodynamique, programmation, curiosité scientifique...*

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur J.M. LOMBARD de GIAT Industries pour l'ensemble des discussions et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Je remercie également les techniciens du Laboratoire, notamment Monsieur R. PELLET pour ses interventions pour la partie technique de ce travail.

Enfin, je salue tous les membres du Laboratoire ainsi que tous les doctorants pour la bonne humeur qu'ils apportent au sein du Laboratoire.

Table des matières

Nomenclature	6
Introduction	11
1 Équations du mouvement et intégrateurs...	15
1.1 Mécanique classique : équations du mouvement.	15
1.1.1 Les équations de Lagrange.	16
1.1.2 Les équations d'Hamilton.	17
1.2 Intégrateurs symplétiques.	18
1.2.1 Définition.	19
1.2.1.1 Cas simple à un degré de liberté.	20
1.2.1.2 Cas général.	22
1.2.2 Construction.	23
1.2.2.1 Méthode de Runge-Kutta (RK).	23
1.2.2.2 Méthode de Runge-Kutta-Nyström (RKN).	25
1.2.2.3 Méthode explicite de Runge-Kutta-Nyström.	26
1.2.2.4 Calcul des coefficients.	28
2 Potentiels d'interaction et hamiltonien.	31
2.1 Les potentiels d'interaction.	32
2.1.1 Le potentiel de Morse.	32
2.1.2 Le potentiel V_3	33
2.1.3 Le potentiel V_4	35
2.1.4 Le potentiel de Lennard-Jones.	36
2.1.5 Le potentiel de Buckingham.	39
2.1.6 Les fonctions d'écrantage.	40
2.1.6.1 Fonctions d'écrantage des liaisons.	40
2.1.6.2 Fonction d'écrantage des angles.	42
2.2 Hamiltonien et gain de temps de calcul.	44
2.2.1 Hamiltonien.	44
2.2.2 Stratégies de calcul.	45
2.2.2.1 Dérivées premières de r_{ij}	46

2.2.2.2	Dérivées premières de θ_{ijk}	47
2.2.2.3	Dérivées premières de τ_{ijkl}	48
2.2.2.4	Troncature du potentiel des atomes non liés. .	49
3	Modélisation du polyéthylène.	51
3.1	Modélisation simplifiée à partir de groupements CH_2	53
3.2	Modélisation complète.	62
4	Résultats de simulations.	71
4.1	Interaction azote-polyéthylène.	71
4.2	Interaction cuivre-polyéthylène.	78
4.3	Chauffage du polyéthylène.	89
4.4	Interaction SF_6 -polyéthylène.	95
4.4.1	Modélisation de la molécule de SF_6	95
4.4.2	Etude de l'interaction des molécules de SF_6 issues d'un plasma avec le polyéthylène.	97
5	Partie expérimentale.	105
5.1	Etude du phénomène d'ablation de l'isolant.	106
5.1.1	Dispositif expérimental.	106
5.1.2	Résultats et discussion.	107
5.1.2.1	Essais réalisés à la pression atmosphérique. .	108
5.1.2.2	Essais réalisés en <i>pression</i>	110
5.2	Etude du plasma à partir du phénomène lumineux.	113
5.2.1	Dispositif expérimental.	113
5.2.2	Résultats et discussion.	114
	Conclusion	121
	Bibliographie	123

NOMENCLATURE

$[0_d]$: matrice nulle de dimension d
a_{ij}	: coefficient de l'intégrateur symplétique
a_{ijk}	: constante de calcul des dérivées partielles $\frac{\partial \cos \tau}{\partial q}$
a_{lkj}	: constante de calcul des dérivées partielles $\frac{\partial \cos \tau}{\partial q}$
A	: constante du potentiel d'interaction $V_4(\tau_{ijkl})$
(a_i, b_i)	: couple des coefficients des méthodes symplétiques
α_e	: constante spectroscopique du niveau quantique électronique e relative à la rotation
α_B	: constante du potentiel d'interaction $V_B(r_{ij})$
α_E	: coefficient de transfert d'énergie, d'une particule incidente, sur la surface de polyéthylène
b_i	: coefficient de l'intégrateur symplétique
b_{ijk}	: constante de calcul des dérivées partielles $\frac{\partial \cos \tau}{\partial q}$
b_{lkj}	: constante de calcul des dérivées partielles $\frac{\partial \cos \tau}{\partial q}$
B	: constante du potentiel d'interaction $V_4(\tau_{ijkl})$
β	: constante du potentiel de Morse définie par $\beta = \frac{\omega_e}{4(B_e D)^{1/2}}$
β_e	: constante spectroscopique du niveau quantique électronique e relative à la rotation
β_i	: coefficient de l'intégrateur symplétique
β_B	: constante du potentiel d'interaction $V_B(r_{ij})$
B_e	: constante spectroscopique du niveau quantique électronique e relative à la rotation
C	: capacité du banc capacitif
d	: nombre de degrés de liberté
dk_i	: différentielle de la fonction k_i
dl_i	: différentielle de la fonction l_i
δx	: déplacement élémentaire en coordonnées cartésiennes
δq	: déplacement élémentaire en coordonnées curvilignes
D_e	: constante spectroscopique du niveau quantique électronique e relative à la rotation
e	: efficacité définie par le rapport $e = \frac{E_d}{E_i}$
E_d	: énergie dissipée dans la maquette

E_{el}	: énergie d'excitation électronique
E_{vib}	: énergie de vibration
E_{rot}	: énergie de rotation
ϵ	: constante du potentiel d'interaction $V_{LJ}^{12-6}(r_{ij})$
f	: force exercée sur une particule définie par $f = -\frac{\partial H}{\partial q}$
$F_\nu(J)$: terme de rotation du niveau quantique de rotation J et du niveau quantique de vibration ν
\vec{F}_{V4}	: résultante des forces exercées par le potentiel $V_4(\tau_{ijkl})$
g	: fonction définie par $g = \frac{\partial H}{\partial p}$
$G(\nu)$: terme spectral de vibration
γ	: constante du potentiel de Morse
γ_i	: coefficient de l'intégrateur symplétique
γ_B	: constante du potentiel d'interaction $V_B(r_{ij})$
h	: pas d'intégration de l'intégrateur symplétique
$H_{cristal}$: hamiltonien d'un cristal de polymère
$H_{interaction}$: hamiltonien traitant du phénomène perturbatoire
H_{total}	: hamiltonien total
$H(q, \dot{q}, t)$: fonction d'Hamilton = Hamiltonien
$[I_d]$: matrice identité de dimension d
J	: nombre quantique de rotation
$[J]$: matrice antisymétrique
K	: constante du potentiel d'interaction $V_3(\theta_{ijk})$
k_B	: constante de Boltzmann
k_i	: fonction définie par $k_i = f(P_i, Q_i)$
l_i	: fonction définie par $l_i = g(P_i, Q_i)$
$L(q, \dot{q})$: fonction de Lagrange = Lagrangien
m	: masse
M_C	: masse molaire de l'atome de carbone
M_H	: masse molaire de l'atome d'hydrogène
$m(\Sigma)$: somme des projections des surfaces Σ
ν	: nombre quantique de vibration
N	: nombre total de particules dans un système
ω_e	: constante spectroscopique d'un oscillateur anharmonique
$\omega_e \chi_e$: constante spectroscopique d'un oscillateur anharmonique
$\omega_e y_e$: constante spectroscopique d'un oscillateur anharmonique
Ω	: domaine de définition dans l'espace des phases
p	: moment conjugué généralisé
P	: fonction réelle continue
P_i	: étape intermédiaire des calculs d'intégration

(p, q)	: couple des variables canoniques (variables canoniquement conjuguées)
(p^*, q^*)	: nouvelles valeurs des variables (p, q) après la transformation $\psi(p, q)$
(p_0, q_0)	: conditions initiales des variables canoniques (p, q)
ϕ	: variable interne $\phi = r_{ij}, \theta_{ijk}$ ou τ_{ijkl}
$\phi_{t,H}$: évolution temporelle du système S_H
$\psi(p, q)$: transformation dans l'espace des phases dont la propriété est la conservation des aires
ψ'	: Jacobien de la transformation $\psi(p, q)$ dans l'espace des phases
q	: coordonnées d'une particule en coordonnées curvilignes (coordonnées généralisées)
\dot{q}	: dérivée temporelle des coordonnées curvilignes
Q	: fonction réelle continue
Q_i	: étape intermédiaire des calculs d'intégration
r_c	: distance de coupure ou distance de <i>cut-off</i>
r_e	: distance d'équilibre entre deux atomes
r_{ij}	: distance entre les atomes i et j
R_{VDW}	: rayon de Van Der Waals
s	: ordre de l'intégrateur symplétique
$s(\cos\theta_{ijk})$: fonction d'écrantage des angles
$SW(r_{ij})$: fonction d'écrantage des liaisons
S_H	: système d'équations différentielles des équations d'Hamilton (système hamiltonien)
σ	: constante du potentiel d'interaction $V_{LJ}^{12-6}(r_{ij})$
Σ	: surface définie dans l'espace des phases
t	: temps
T	: terme générique représentant l'énergie cinétique
τ_{ijkl}	: angle entre quatre atomes consécutifs i, j, k et l
θ_0	: angle d'équilibre entre trois atomes consécutifs
θ_{ijk}	: angle entre trois atomes consécutifs i, j et k
\vec{u}	: vecteur
$\ \vec{u}\ $: norme du vecteur \vec{u}
\vec{v}	: vecteur
v_x	: composante selon l'axe x du vecteur vitesse \vec{v}
v_y	: composante selon l'axe y du vecteur vitesse \vec{v}
v_z	: composante selon l'axe z du vecteur vitesse \vec{v}
V	: terme générique représentant l'énergie potentielle
$V_2(r_{ij})$: potentiel d'interaction entre deux atomes consécutifs = potentiel de Morse $V_{MORSE}(r_{ij})$
$V_3(\theta_{ijk})$: potentiel d'interaction entre trois atomes consécutifs

$V_4(\tau_{ijkl})$:	potentiel d'interaction entre quatre atomes consécutifs
$V_B(r_{ij})$:	potentiel d'interaction entre les atomes non liés = potentiel de Buckingham
$V_{LJ}^{12-6}(r_{ij})$:	potentiel d'interaction entre les atomes non liés = potentiel de Lennard-Jones
\vec{w}	:	vecteur
x	:	coordonnées d'une particule en coordonnées cartésiennes
\ddot{x}	:	dérivée temporelle seconde des coordonnées cartésiennes
ξ	:	constante du potentiel de Morse définie par $\xi = \frac{r_{ij} - r_e}{r_e}$
y	:	constante du potentiel de Morse définie par $y = 2\beta\xi$

INTRODUCTION

Dans le domaine de l'interaction plasma-isolant, les phénomènes physiques sont très mal connus. Ce type d'interaction intervient pourtant dans de nombreuses applications industrielles comme les disjoncteurs moyenne tension et les appareillages de coupure et dans notre cas, dans un nouveau concept d'allumage des poudres propulsives. Une meilleure compréhension du processus d'ablation du matériau polymère par le plasma permettrait d'augmenter l'efficacité de ces appareils.

L'interaction d'un plasma avec un matériau polymère se traduit donc par l'ablation de ce dernier ce qui provoque une augmentation de pression dans l'enceinte de travail. Durant l'interaction, il apparaît deux flux antagonistes. Le premier flux provient du plasma et est orienté en direction de la paroi isolante. Ce flux énergétique est d'abord partiellement absorbé par une couche limite, située entre le matériau polymère et le plasma, puis le reste est transféré à la paroi. Par conséquent, ce flux induit le deuxième flux, qui se traduit par un transfert de matière de la paroi isolante à la couche limite, et de la couche limite au plasma. La dynamique de ce processus repose sur la composition et la cinétique de la couche limite. Sur le plan expérimental, les forts gradients thermiques et les grandes pressions qui règnent dans cette zone ne permettent pas de connaître ces paramètres et d'interpréter leur évolution.

Le transfert d'énergie du plasma vers le matériau polymère résulte de un ou de différents processus. Sous l'effet du champ électrique, les électrons peuvent apporter l'énergie nécessaire à l'ablation du matériau polymère. Des particules à grande vitesse ou des photons d'une certaine longueur d'onde (dans le domaine d'absorption du polymère) pourraient donner des résultats similaires. Le but de ce travail est de proposer le modèle de transfert le plus probable pour expliquer le processus d'ablation.

Le lanceur électrothermique est un nouveau concept d'allumage des poudres propulsives. Ce concept développé par le groupe GIAT Industries fait intervenir différentes collaborations. Le projet regroupe plusieurs organismes de recherche dont entre autre l'Institut franco-allemand de Saint Louis (ISL), spécialisé dans le domaine de la balistique intérieure, et le Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT) de l'université Blaise Pascal de Clermont Ferrand qui est chargé de la caractérisation du plasma et de l'étude de l'interaction plasma-isolant.

Dans le domaine de l'allumage dit *classique*, une composition pyrotechnique stockée dans la culasse d'un projectile, est allumée au moyen d'un fil métallique chauffé. En se consumant, la composition pyrotechnique libère son énergie, et les gaz résultant de sa combustion font accroître la pression dans le cylindre. L'objectif est d'obtenir la pression la plus grande possible pour une vitesse d'éjection du projectile la plus importante.

En ce qui concerne le concept d'allumage du lanceur électrothermique, le système bénéficie d'un apport extérieur d'énergie supplémentaire. Cette énergie, d'origine électrique, mise en jeu dans ce concept est très importante (quelques MJ). L'allumage de la composition pyrotechnique résulte de la décharge très rapide de cette énergie dans un fil métallique placé dans un capillaire en matière plastique. En effet, cette décharge engendre un plasma qui interagit avec la paroi du matériau organique pour ensuite réagir avec la deuxième source d'énergie : la composition pyrotechnique. Ainsi, l'apport supplémentaire d'énergie réalisé par ce plasma permet d'obtenir une pression plus importante dans le canon et donc une énergie cinétique du projectile supérieure à celle obtenue pour l'allumage classique.

Le groupe GIAT Industries a confié au LAEPT une étude fondamentale des phénomènes physiques qui interviennent lors de l'interaction d'un plasma avec la paroi isolante. Cette étude comporte quatre étapes :

- l'élaboration et l'exploitation d'un code de calcul le plus complet possible sur le calcul de composition d'un plasma,
- le calcul des coefficients de transports (diffusion, viscosité, conductivité électrique et thermique) afin de caractériser le plasma,
- l'élaboration d'un modèle moléculaire pour l'étude de l'interaction plasma-isolant,
- la réalisation d'essais pour valider des concepts de torches, mais aussi la réalisation d'une maquette pour étudier le plasma (ablation, étude spectroscopique, pression ...).

Dans le cadre de l'interaction plasma-isolant, il existe de nombreux modèles macroscopiques qui reposent sur la résolution des équations de la mécanique des fluides et qui présentent plusieurs points discutables. Ces modèles font intervenir l'aspect radiatif de l'interaction au moyen d'un paramètre ajustable ce qui conduit à considérer le plasma comme un corps gris. De plus, ces modèles reposent sur la formation entre le matériau polymère et le plasma d'une couche vapeur dont la composition et la cinétique sont très mal connues.

Pour répondre à la demande de GIAT Industries, dans le cadre de ce travail, j'ai développé un modèle moléculaire d'un isolant, le polyéthylène, à partir de la dynamique moléculaire. Le principe de base repose sur la dynamique des atomes du solide sous l'action d'un champ de forces. Il devient ainsi possible d'observer le comportement de ce polymère, à l'échelle microscopique, sous l'effet de perturbations extérieures d'origine atomiques ou radiatives.

Le premier chapitre constitue un rappel sur les équations du mouvement qui doivent être intégrées afin de connaître la dynamique des atomes. La méthode numérique utilisée pour cette application est ensuite exposée.

Le deuxième chapitre s'intéresse plus particulièrement à l'aspect physique de la dynamique moléculaire et à sa modélisation. Les potentiels utilisés pour traiter les interactions entre les atomes sont donnés ainsi que la forme classique de l'hamiltonien. Les techniques mises au point pour réduire les temps de calcul sont discutées.

Le chapitre suivant présente deux modèles moléculaires du polyéthylène. L'un consiste à considérer la macromolécule comme une succession de groupements CH_2 et l'autre plus complet permet de différencier les interactions carbone-carbone et carbone-hydrogène dans la molécule.

Le quatrième chapitre expose les différentes simulations réalisées comme par exemple l'étude de l'interaction d'atomes de cuivre issus de l'explosion du fil conducteur avec la surface du polyéthylène.

Enfin le dernier chapitre traite les résultats expérimentaux. Une étude de l'ablation du matériau polymère (polyéthylène : PE, polyoxyméthylène : POM) lors de son interaction avec le plasma est réalisée ainsi que la caractérisation des phénomènes lumineux à partir de photodiodes.

Chapitre 1

Équations du mouvement et intégrateurs symplétiques.

La dynamique moléculaire repose sur la résolution dans le temps des équations du mouvement : les équations d'Hamilton. Il existe de nombreuses méthodes numériques qui permettent d'intégrer ces équations dont la plus connue et la plus rapide est la méthode de Verlet. Une grande *famille* d'intégrateurs s'appuie sur la méthode de Runge-Kutta ou Runge-Kutta-Nyström. Ces intégrateurs sont dits *symplétiques*. Pour des raisons de convergences, nous utilisons ces derniers dans notre modèle. Ainsi une première partie fait un rappel sur les équations du mouvement tandis que la seconde traite les intégrateurs symplétiques et leurs propriétés.

1.1 Mécanique classique : équations du mouvement.

C'est en 1686, à partir de trois principes fondamentaux (le principe de l'inertie, la loi de la dynamique et l'égalité de l'action et de la réaction), que Newton expose dans les *principia* les conteste après la pléiade de bases de la mécanique classique. La loi de la dynamique utilisée pour décrire l'évolution d'un système de points matériels dans un champ de forces, connue aussi sous le nom d'équation de Newton, s'écrit :

$$\sum_{k=1}^{3N} (f_k - m_k \ddot{x}_k) = 0$$

où f_k est la force exercée sur la particule k , m_k et x_k sont respectivement la masse et la position de cette particule.

L'évolution de cette discipline a permis, dans un souci de généralisation, d'aboutir tout d'abord aux équations de Lagrange puis par la suite aux équations d'Hamilton.

1.1.1 Les équations de Lagrange.

Pour obtenir les équations de Lagrange, il faut exprimer le travail virtuel des forces dans un système à N particules à trois dimensions :

$$\sum_{k=1}^{3N} (f_k - m_k \ddot{x}_k) \delta x_k = 0$$

avec $\delta x_k = \sum_{j=1}^r \frac{\partial x_k}{\partial q_j} \delta q_j$

d'où l'égalité :

$$\sum_{k=1}^{3N} f_k \frac{\partial x_k}{\partial q_j} = \sum_{k=1}^{3N} m_k \ddot{x}_k \frac{\partial x_k}{\partial q_j} \quad (1.1)$$

Le membre de gauche s'écrit :

$$\sum_{k=1}^{3N} f_k \frac{\partial x_k}{\partial q_j} = - \frac{\partial V}{\partial q_j} \quad (1.2)$$

Ensuite, on définit la fonction $L(q, \dot{q}) = T(\dot{q}) - V(q)$ où $T = \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{2} m_k \dot{x}_k^2$ est l'énergie cinétique et V l'énergie potentielle du système. Par conséquent le membre de droite de l'équation (1.1) devient :

$$\sum_{k=1}^{3N} m_k \ddot{x}_k \frac{\partial x_k}{\partial q_j} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_j} \quad (1.3)$$

Les équations (1.2) et (1.3) reportées dans (1.1) donnent :

$$\boxed{\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0} \quad (1.4)$$

Ce résultat représente les équations de Lagrange où la fonction L est le Lagrangien du système. $p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$ est également appelé le moment conjugué. Finalement, des équations de Lagrange on obtient les égalités suivantes :

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \quad , \quad \dot{p}_j = \frac{\partial L}{\partial q_j}$$

Pour déterminer les lois du mouvement $q_j(t)$, il faut résoudre les r équations différentielles du second ordre, connaître le champ de forces et les conditions initiales. Les $2r$ variables q_j et p_j sont appelées variables canoniques, elles sont dites canoniquement conjuguées.

1.1.2 Les équations d'Hamilton.

Par définition, la fonction d'Hamilton s'écrit :

$$H = \sum_j p_j \dot{q}_j - L(q_j, \dot{q}_j, t) \quad (1.5)$$

où L est la fonction de Lagrange et t le temps.

La dérivation de la fonction d'Hamilton par rapport à p_j et q_j permet d'écrire :

$$\frac{\partial H}{\partial p_j} = \dot{q}_j + \sum_i \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_j} \left(p_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right)$$

Avec l'expression de p_j , la sommation s'annule ce qui donne : $\frac{\partial H}{\partial p_j} = \dot{q}_j$.

D'autre part, l'autre dérivée partielle s'écrit :

$$\frac{\partial H}{\partial q_j} = -\frac{\partial L}{\partial q_j} + \sum_i \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_j} \left(p_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right)$$

La sommation s'annule de nouveau et donc : $\frac{\partial H}{\partial q_j} = -\dot{p}_j$.

Finalement, les équations d'Hamilton s'écrivent :

$$\boxed{\frac{\partial H}{\partial p_j} = \dot{q}_j \quad , \quad \frac{\partial H}{\partial q_j} = -\dot{p}_j} \quad (1.6)$$

L'hamiltonien représente l'énergie totale du système. En effet, il est possible d'écrire :

$$H = \sum_j p_j \dot{q}_j - L = \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \dot{q}_j - L$$

D'après le théorème d'Euler, $\sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \dot{q}_j = 2T$ et par conséquent l'hamiltonien vaut :

$$H = 2T - L = T + V = E = cste \quad (1.7)$$

Le système est conservatif. Pour déterminer les lois $q_j(t)$, il suffit de connaître l'expression de H , donc le champ de force, la valeur de l'énergie totale E , ainsi que les conditions initiales et ensuite d'intégrer les $2r$ équations différentielles du premier ordre.

1.2 Intégrateurs symplétiques.

Les intégrateurs symplétiques sont des méthodes numériques, spécialement utilisées pour résoudre les équations d'Hamilton en fonction du temps. Par définition, la *symplécité* est une caractéristique des solutions des systèmes issus de ces équations (système hamiltonien). Une méthode est dite *symplétique*, si lorsqu'elle est utilisée pour un système hamiltonien, elle génère des solutions numériques qui héritent de la propriété de symplécité.

Il existe deux catégories d'intégrateurs symplétiques. La majorité d'entre eux sont des méthodes standard comme la méthode de Runge-Kutta ou celle de Runge-Kutta- Nyström. Ces méthodes font intervenir la symplécité dans leurs coefficients d'intégration. En effet, il est nécessaire et suffisant que les coefficients satisfassent certaines relations algébriques pour que la méthode soit symplétique.

La seconde catégorie fait intervenir des fonctions génératrices. Dans ce travail, seulement la première catégorie d'intégrateurs est utilisée.

1.2.1 Définition.

Soit Ω un domaine (non vide, ouvert et sans trou) dans l'espace euclidien orienté \mathbb{R}^{2d} des points $(\vec{p}, \vec{q}) = (p_1, \dots, p_d, q_1, \dots, q_d)$. Si H est une fonction réelle constante (sans discontinuité) définie dans Ω , alors le système d'équations différentielles d'hamiltonien H est par définition :

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad ; \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad ; \quad 1 \leq i \leq d \quad (1.8)$$

où d représente le nombre de degrés de liberté et Ω l'espace des phases.

La fonction H doit être de classe C^2 (continue et dérivable jusqu'à l'ordre 2) , et par conséquent le membre de droite de l'équation (2.1) est au moins de classe C^1 (continue et dérivable jusqu'à l'ordre 1). Dans notre cas, les variables \vec{q} correspondent aux coordonnées généralisées, les variables \vec{p} aux moments conjugués généralisés et H , à l'énergie mécanique totale. L'hamiltonien a souvent la forme spéciale :

$$H(p, q) = T(p) + V(q)$$

où T et V représentent respectivement, l'énergie cinétique et potentielle. Ce type d'hamiltonien est dit *hamiltonien à variables séparables*.

Par la suite, le symbole S_H est utilisé pour faire référence au système (1.8). Soit t un nombre réel et soit $\phi_{t,H}$ l'évolution dans le temps du système S_H . Par définition, $\phi_{t,H}$ est une transformation dans l'espace des phases projetant Ω sur lui-même : pour (\vec{p}_0, \vec{q}_0) défini dans Ω , $(\vec{p}, \vec{q}) = \phi_{t,H}(\vec{p}_0, \vec{q}_0)$ est la solution à l'instant t du système S_H qui à $t = 0$ a pour conditions initiales (\vec{p}_0, \vec{q}_0) .

A ce niveau, il est possible de considérer t comme une constante et (\vec{p}_0, \vec{q}_0) comme des variables, ainsi, on réalise bien une projection de Ω sur lui-même. En fait, il faut tenir compte de la remarque suivante : le point $\phi_{t,H}(\vec{p}_0, \vec{q}_0)$ est défini seulement si la solution du système (1.8), avec pour condition initiale (\vec{p}_0, \vec{q}_0) , existe à l'instant t . En effet, pour (\vec{p}_0, \vec{q}_0) donné ceci n'est pas nécessairement vrai : si $|t|$ est trop grande, les solutions peuvent atteindre et dépasser les limites du domaine Ω et donc ne pas exister ou ne pas avoir de réalité physique. Les solutions existent donc pour des intervalles de temps finis.

1.2.1.1 Cas simple à un degré de liberté.

Pour un degré de liberté $d = 1$, les notations p et q font référence aux variables p_1 et q_1 . Si Ω est un domaine dans l'espace des phases, et si :

$$\frac{dp}{dt} = f(p, q) \quad , \quad \frac{dq}{dt} = g(p, q) \quad (1.9)$$

constitue un système stable et constant, dont la transformation dans l'espace des phases conserve les aires, alors le système (1.9) est un système hamiltonien S_H pour un H donné. Le champ de vecteur $[f, g]^T$ a sa divergence nulle :

$$\frac{\partial}{\partial p}(-f) = \frac{\partial}{\partial q}(g)$$

Cette conséquence du théorème de Liouville¹ [LAN67], est nécessaire et suffisante pour que le champ de vecteur $[f, g]^T$ soit le gradient d'une fonction scalaire H , c'est à dire que le système (1.9) coïncide avec le système S_H .

Conservation de l'aire : calcul du Jacobien.

Soit $(p^*, q^*) = \psi(p, q)$ une transformation de classe C^1 définie dans un domaine Ω de l'espace des phases. A partir des règles standard de changement de variable en intégrale, ψ est une transformation conservant les aires, si et seulement si, le jacobien de la transformation est égal à 1 :

$$\forall (p, q) \in \Omega \quad , \quad \frac{\partial p^*}{\partial p} \frac{\partial q^*}{\partial q} - \frac{\partial p^*}{\partial q} \frac{\partial q^*}{\partial p} = 1 \quad (1.10)$$

Cette relation est équivalente à :

$$\forall (p, q) \in \Omega \quad , \quad \psi'^T J \psi' = J \quad , \quad \text{avec} \quad J = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

où ψ' est la matrice représentant le jacobien de la transformation, et ψ'^T est sa transposée.

¹Ce théorème exprime la conservation de l'extension en phase. Un volume élémentaire de l'espace des phases se conserve dans les transformations subies par un système isolé, mais généralement sa forme change.

Si \vec{v} et \vec{w} sont deux vecteurs du plan, alors $\vec{v}^T J \vec{w}$ représente la surface orientée du parallélogramme qu'ils déterminent. Soit (p, q) un point dans le domaine Ω et soit le parallélogramme P situé au vertex (p, q) et ayant pour côtés les deux vecteurs \vec{v} et \vec{w} : dans ces conditions $\psi(P)$ est un parallélogramme superposable au parallélogramme P^* situé à $\psi(p, q)$ ayant pour côtés $\psi' \vec{v}$, $\psi' \vec{w}$. Finalement P^* et P ont la même aire si :

$$\left(\vec{v}^T \psi'^T \right) J \left(\psi' \vec{w} \right) = \vec{v}^T J \vec{w}$$

$$\text{Il faut donc :} \quad \psi'^T J \psi' = J.$$

En conclusion, à chaque point $(p, q) \in \Omega$, la transformation linéaire ψ' projette le parallélogramme situé à (p, q) sur le parallélogramme positionné à $\psi(p, q)$, sans changer l'orientation de la surface.

Conservation de l'aire : calcul différentiel.

Soit la forme différentielle de degré un, définie dans le domaine Ω : $P(p, q) dp + Q(p, q) dq$ où P et Q sont des fonctions réelles continues dans Ω . Les formes différentielles de degré un des composantes (p^*, q^*) de la transformation ψ décrite précédemment sont :

$$dp^* = \frac{\partial p^*}{\partial p} dp + \frac{\partial p^*}{\partial q} dq, \quad dq^* = \frac{\partial q^*}{\partial p} dp + \frac{\partial q^*}{\partial q} dq$$

Deux formes différentielles de degré un donnent, à partir du produit vectoriel, une nouvelle forme différentielle de degré deux :

$$dp^* \wedge dq^* = \frac{\partial p^*}{\partial p} \frac{\partial q^*}{\partial p} dp \wedge dp + \frac{\partial p^*}{\partial p} \frac{\partial q^*}{\partial q} dp \wedge dq + \frac{\partial p^*}{\partial q} \frac{\partial q^*}{\partial p} dq \wedge dp + \frac{\partial p^*}{\partial q} \frac{\partial q^*}{\partial q} dq \wedge dq$$

A partir des propriétés du produit vectoriel, l'équation précédente se simplifie :

$$dp^* \wedge dq^* = \left(\frac{\partial p^*}{\partial p} \frac{\partial q^*}{\partial q} - \frac{\partial p^*}{\partial q} \frac{\partial q^*}{\partial p} \right) dp \wedge dq$$

En considérant la relation (1.10), la conservation de l'aire se traduit par :

$$\boxed{dp^* \wedge dq^* = dp \wedge dq}$$

Ceci est un très bon moyen de vérifier la conservation de l'aire.

1.2.1.2 Cas général.

Ici, il est nécessaire de considérer des surfaces Σ dans l'espace des phases Ω , de trouver les projections Σ_i , $1 \leq i \leq d$, sur les plans respectifs définis par les variables (p_i, q_i) et de faire la somme des aires, de toutes les surfaces orientées, de ces projections. Soit $m(\Sigma)$ le résultat de cette opération. Des calculs ont montré [SAN91] que le système S_H défini au début du chapitre conserve m , c'est à dire que $m(\phi_{t,H}(\Sigma)) = m(\Sigma)$ tant que Σ est contenue dans le domaine de $\phi_{t,H}$. Donc, une transformation qui possède cette propriété de conservation de l'aire est appelée une *méthode symplétique ou canonique*.

L'équation (1.11), pour un degré de liberté, peut être généralisée par :

$$\forall (\vec{p}, \vec{q}) \in \Omega, \quad \psi'^T J \psi' = \left[\frac{\partial (\vec{p}^*, \vec{q}^*)}{\partial (\vec{p}, \vec{q})} \right]^T J \left[\frac{\partial (\vec{p}^*, \vec{q}^*)}{\partial (\vec{p}, \vec{q})} \right] = J$$

avec, $J = \begin{bmatrix} 0_d & I_d \\ -I_d & 0_d \end{bmatrix}$ où I_d , 0_d représentent respectivement la matrice unitaire et la matrice nulle de dimension d .

Ici, la matrice J permet de définir les surfaces orientées pour chaque paire de vecteurs (\vec{v}, \vec{w}) dans \mathbb{R}^{2d} permettant d'effectuer la somme des projections des d parallélogrammes déterminés par les vecteurs \vec{v} , \vec{w} sur le plan défini par les variables (p_i, q_i) .

Toujours dans le cas général, les formes différentielles deviennent :

$$P_1 dp_1 + \dots + P_d dp_d + Q_1 dq_1 + \dots + Q_d dq_d$$

avec P_i , Q_i des fonctions continues définies dans Ω .

De même, à partir du produit vectoriel, deux formes différentielles de degré un donnent une forme différentielle de degré deux. Finalement, la transformation ψ est symplétique si et seulement si :

$$dp_1^* \wedge dq_1^* + \dots + dp_d^* \wedge dq_d^* = dp_1 \wedge dq_1 + \dots + dp_d \wedge dq_d$$

soit sous forme plus compacte : $\boxed{d\vec{p}^* \wedge d\vec{q}^* = d\vec{p} \wedge d\vec{q}}$.

1.2.2 Construction.

1.2.2.1 Méthode de Runge-Kutta (RK).

Les équations de l'intégrateur s'écrivent [SAN91] :

$$P_i = p^n + h \sum_{j=1}^s a_{ij} f(P_j, Q_j) \quad Q_i = q^n + h \sum_{j=1}^s a_{ij} g(P_j, Q_j) \quad (1.12)$$

pour : $1 \leq i \leq s$ et

$$p^{n+1} = p^n + h \sum_{i=1}^s b_i f(P_i, Q_i) \quad (1.13)$$

$$q^{n+1} = q^n + h \sum_{i=1}^s b_i g(P_i, Q_i) \quad (1.14)$$

où les fonctions f et g désignent le vecteur de dimension d dont chaque composante représente respectivement $\frac{-\partial H}{\partial q_i}$ et $\frac{\partial H}{\partial p_i}$. P_i et Q_i décrivent les étapes intermédiaires des calculs correspondant aux variables p et q . a_{ij} et b_i sont les constantes de la méthode d'intégration.

En posant $k_i = f(P_i, Q_i)$ et $l_i = g(P_i, Q_i)$, les dérivées des équations ci-dessus deviennent :

$$dP_i = dp^n + h \sum_{j=1}^s a_{ij} dk_j \quad dQ_i = dq^n + h \sum_{j=1}^s a_{ij} dl_j \quad (1.15)$$

$$dp^{n+1} = dp^n + h \sum_{i=1}^s b_i dk_i \quad (1.16)$$

$$dq^{n+1} = dq^n + h \sum_{i=1}^s b_i dl_i \quad (1.17)$$

Ecrivons le produit vectoriel des dérivées :

$$\begin{aligned}
 dp^{n+1} \wedge dq^{n+1} &= dp^n \wedge dq^n + h \sum_{i=1}^s b_i dk_i \wedge dq^n + h \sum_{j=1}^s b_j dp^n \wedge dl_j \\
 &\quad + h^2 \sum_{i=j=1}^s b_i b_j dk_i \wedge dl_j
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

en remplaçant dp^n et dq^n par leur expression dans (1.15) on obtient :

$$\begin{aligned}
 dp^{n+1} \wedge dq^{n+1} - dp^n \wedge dq^n &= h \sum_{i=1}^s b_i [dk_i \wedge dQ_i + dP_i \wedge dl_i] \\
 &\quad - h^2 \sum_{i=j=1}^s (b_i a_{ij} + b_j a_{ji} - b_i b_j) dk_i \wedge dl_j
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

La condition de symplécité impose que les deux termes de droite de cette équation soient nuls. Le second terme permet d'aboutir à la relation entre les constantes de l'intégrateur :

$$\boxed{b_i a_{ij} + b_j a_{ji} - b_i b_j = 0 \quad 1 \leq i \leq s} \tag{1.20}$$

Par contre, le premier terme est nul. Pour vérifier cela, il suffit de supprimer l'indice i de sommation sur les pas intermédiaires d'intégration et d'écrire ce terme sous la forme vectorielle :

$$\begin{aligned}
 dk \wedge dQ + dP \wedge dl &= \sum_{\mu=1}^d [dk_\mu \wedge dQ_\mu + dP_\mu \wedge dl_\mu] \Leftrightarrow \\
 &\quad dk \wedge dQ + dP \wedge dl \\
 &= \sum_{\mu=\nu=1}^d \left[\frac{\partial f_\mu}{\partial p_\nu} dP_\nu \wedge dQ_\mu + \frac{\partial f_\mu}{\partial q_\nu} dQ_\nu \wedge dQ_\mu + \frac{\partial g_\mu}{\partial p_\nu} dP_\mu \wedge dP_\nu + \frac{\partial g_\mu}{\partial q_\nu} dP_\mu \wedge dQ_\nu \right]
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Maintenant, les expressions de f_μ et g_μ en fonction des dérivées de H , ajoutées aux propriétés du produit vectoriel, permettent de vérifier que ce terme est nul. Finalement, une méthode d'intégration de RUNGE-KUTTA est symplétique si et seulement si la relation (1.20) est satisfaite.

1.2.2.2 Méthode de Runge-Kutta-Nyström (RKN).

La méthode de RUNGE-KUTTA-NYSTRÖM [CAL93] [OKU92-1] est utilisée dans le cas où les équations du mouvement prennent la forme particulière :

$$\frac{dp}{dt} = \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = f(q) \quad \frac{dq}{dt} = \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

Dans ce cas, la procédure de calcul est définie par :

$$Q_i = q^n + h\gamma_i \frac{p^n}{m} + h^2 \sum_{j=1}^s \alpha_{ij} \frac{f(Q_j)}{m} \quad (1.22)$$

$$q^{n+1} = q^n + h \frac{p^n}{m} + h^2 \sum_{i=1}^s \beta_i \frac{f(Q_i)}{m} \quad (1.23)$$

$$p^{n+1} = p^n + h \sum_{i=1}^s b_i f(Q_i) \quad (1.24)$$

Comme pour la méthode précédente, on pose $k_i = f(Q_i)$. Ensuite, le calcul de la dérivée des équations (1.23) et (1.24), puis le développement du produit vectoriel de celles-ci, permettent d'aboutir à :

$$\begin{aligned} & dq^{n+1} \wedge dp^{n+1} - dq^n \wedge dp^n \\ &= h \sum_{i=1}^s b_i dq^n \wedge dk_i + h^2 \sum_{i=1}^s \frac{\beta_i - b_i}{m} dk_i \wedge dp^n \\ & \quad + h^3 \sum_{i < j} \frac{\beta_i b_j - \beta_j b_i}{m} dk_i \wedge dk_j \end{aligned} \quad (1.25)$$

Remarque : les propriétés de symétrie du produit vectoriel conduisent à l'égalité :

$$\sum_{i=j=1}^s (\beta_i b_j) dk_i \wedge dk_j = \sum_{i < j} (\beta_i b_j - \beta_j b_i) dk_i \wedge dk_j$$

Le développement du produit $h \sum_{i=1}^s b_i dk_i \wedge dQ_i$ injecté dans l'équation précédente, donne :

$$\begin{aligned}
 & dq^{n+1} \wedge dp^{n+1} - dq^n \wedge dp^n \\
 = & -h \sum_{i=1}^s b_i dk_i \wedge dQ_i + h^2 \sum_{i=1}^s \frac{\beta_i - b_i + b_i \gamma_i}{m} dk_i \wedge dp^n \\
 & + h^3 \sum_{i < j} \frac{b_i \alpha_{ij} - b_j \alpha_{ji} + \beta_i b_j - \beta_j b_i}{m} dk_i \wedge dk_j
 \end{aligned} \tag{1.26}$$

Remarque : si un type de calculs identique à celui utilisé dans la section 1.2.2.1 est réalisé, le premier terme de droite de cette équation s'annule. Cela permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
 dq^{n+1} \wedge dp^{n+1} - dq^n \wedge dp^n = & h^2 \sum_{i=1}^s (\beta_i - b_i + b_i \gamma_i) \frac{dk_i \wedge dp^n}{m} \\
 & + h^3 \sum_{i < j} (b_i \alpha_{ij} - b_j \alpha_{ji} + \beta_i b_j - \beta_j b_i) \frac{dk_i \wedge dk_j}{m}
 \end{aligned} \tag{1.27}$$

Ainsi la méthode RKN est dite symplétique si et seulement si :

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_i - b_i + b_i \gamma_i = 0 \\ b_i \alpha_{ij} - b_j \alpha_{ji} + \beta_i b_j - \beta_j b_i = 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow \tag{1.27}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} b_i(1 - \gamma_i) = \beta_i \quad 1 \leq i \leq s \\ b_i(\beta_j - \alpha_{ij}) = b_j(\beta_i - \alpha_{ji}) \quad 1 \leq i < j \leq s \end{array} \right. \tag{1.28}$$

$$b_i(\beta_j - \alpha_{ij}) = b_j(\beta_i - \alpha_{ji}) \quad 1 \leq i < j \leq s \tag{1.29}$$

1.2.2.3 Méthode explicite de Runge-Kutta-Nyström.

Une méthode RKN est dite explicite, si on peut l'écrire sous la forme [OKU92-2] :

$$\begin{aligned}
 Q_0 &= q_n \\
 \dot{Q}_i &= \dot{q}_n
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{for } i = 1, 2, \dots, s \\
& \quad \dot{Q}_i = \dot{Q}_{i-1} + h(\gamma_i - \gamma_{i-1})\dot{Q}_{i-1} \quad , \quad \gamma_0 = 0 \\
& \quad \dot{Q}_i = \dot{Q}_{i-1} + hb_i f(Q_i) \\
& \quad q_{n+1} = Q_s + h(1 - \gamma_s)\dot{Q}_s \\
& \quad \dot{q}_{n+1} = \dot{Q}_s
\end{aligned}$$

Pour une méthode explicite les relations entre les coefficients sont simplifiées. En effet, on a $\alpha_{ij} = 0$ pour $j \geq i$. Par conséquent les équations (1.2.2.2) deviennent respectivement :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \beta_i = b_i(1 - \gamma_i) & (1.30) \\ \alpha_{ij} = b_j(\gamma_i - \gamma_j) \quad j < i & (1.31) \end{array} \right. \quad (1.31)$$

Pour démontrer que cette méthode est valable, il suffit de vérifier qu'elle est équivalente à la méthode RKN. Les deux relations dans la boucle *for*, transposées sous forme de sommation, s'écrivent :

$$\begin{aligned}
\dot{Q}_i &= \dot{q}_n + h \sum_{j=1}^i b_j f(Q_j) \\
Q_i &= q_n + h \sum_{k=1}^i (\gamma_k - \gamma_{k-1}) \dot{Q}_{k-1}
\end{aligned}$$

Le report de la première équation dans la seconde, donne :

$$\begin{aligned}
Q_i &= q_n + h(\gamma_i - \gamma_0)\dot{q}_n + h^2 \sum_{k=1}^i (\gamma_k - \gamma_{k-1}) \sum_{j=1}^{k-1} b_j f(Q_j) \Leftrightarrow \\
Q_i &= q_n + h\gamma_i \dot{q}_n + h^2 \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} f(Q_j)
\end{aligned}$$

Finalement, on obtient :

$$\boxed{\dot{q}_{n+1} = \dot{Q}_s = \dot{q}_n + h \sum_{j=1}^s b_j f(Q_j)} \quad (1.32)$$

$$\begin{aligned}
q_{n+1} &= Q_s + h(1 - \gamma_s)\dot{Q}_s \Leftrightarrow \\
q_{n+1} &= q_n + h\gamma_s\dot{q}_n + h^2 \sum_{j=1}^{s-1} \alpha_{sj} f(Q_j) + h(1 - \gamma_s)[\dot{q}_n + h \sum_{j=1}^i b_j f(Q_j)] \Leftrightarrow \\
\boxed{q_{n+1} &= q_n + h\dot{q}_n + h^2 \sum_{j=1}^s \beta_j f(Q_j)} \tag{1.33}
\end{aligned}$$

Le couple d'équations (1.32) et (1.33) est par conséquent bien équivalent au couple d'équations (1.23) et (1.24).

1.2.2.4 Calcul des coefficients.

Dans les simulations, lors de l'intégration des équations du mouvement, la méthode explicite de Runge-Kutta-Nyström est utilisée :

$$\begin{aligned}
&\text{pour } i = 1, \dots, s \\
&Q_i = Q_{i-1} + h a_i \dot{Q}_{i-1} \\
&\dot{Q}_i = \dot{Q}_{i-1} + h b_i f(Q_i) \\
&\text{avec : } a_i = \gamma_i - \gamma_{i-1}
\end{aligned}$$

En effet, cette méthode nécessite seulement deux jeux de constantes d'intégrations : a_i et b_i , $1 \leq i \leq s$, et elle est relativement facile à programmer. Donc, connaissant les conditions initiales du problème, il est possible de propager dans le temps les solutions du système hamiltonien. Les intégrateurs symplétiques ont la propriété d'être déterministes : pour des conditions initiales données, la simulation aboutira toujours aux mêmes solutions (dans la condition où l'intervalle de temps de calcul permet de rester dans le même domaine de définition). Cette propriété montre qu'il est donc possible de choisir $-t$ comme pas de calcul.

Dans la littérature, il existe de nombreuses techniques qui permettent de calculer les coefficients a_i et b_i . Entre autre, H. Yoshida [YOS90] propose une méthode assez simple basée, dans un premier temps, sur des développements en série de fonctions exponentielles. Elle permet d'aboutir, à l'ordre 2, aux coefficients largement utilisés en dynamique moléculaire :

$$a_1 = 1, \quad a_2 = 0, \quad b_1 = \frac{1}{2}, \quad b_2 = \frac{1}{2}.$$

Dans un deuxième temps, cet auteur construit une méthode d'ordre 4, à partir d'opérateurs différentiels, qui donne les coefficients :

$$a_1 = a_3 = \frac{1}{2 - 2^{1/3}} \quad , \quad a_2 = -\frac{2^{1/3}}{2 - 2^{1/3}} \quad , \quad a_4 = 0$$

$$b_1 = b_4 = \frac{1}{2(2 - 2^{1/3})} \quad , \quad b_2 = b_3 = \frac{1 - 2^{1/3}}{2(2 - 2^{1/3})}$$

H. Yoshida propose même une méthode pour construire des intégrateurs à des ordres très élevés (jusqu'à l'ordre 8). Cependant, il n'y pas forcément de corrélation entre le degré de la méthode et sa stabilité. Il faut aussi remarquer que, plus le degré de l'intégrateur est grand et plus le temps de calcul est important.

D'autre part, S.K. Gray et al. [GRAY94] ont testé un grand nombre d'intégrateurs. Ils ont montré que, pour des longues simulations, les deux intégrateurs cités précédemment n'étaient pas forcément les plus stables. De leur étude, ils ont retenu une méthode très stable construite à partir des calculs de M.P. Calvo et J.M. Sanz-Serna [CAL93]. D.I. Okunbor et al. [OKU93] ont mené le même type de tests comparatifs et ils sont arrivés à des résultats identiques au sujet de cette méthode. M.P. Calvo et J.M. Sanz-Serna ont démontré, qu'une méthode est symplétique, si et seulement si les coefficients sont liés entre eux par des relations algébriques (conférer sections précédentes). Des calculs et des considérations mathématiques complexes [CAL93] [CAL92] [OKU94] permettent d'aboutir aux coefficients exposés dans le tableau 1.1.

a_i	b_i
0,061 758 858 135 626	0,205 177 661 542 290
0,338 978 026 553 64	0,403 021 281 604 210
0,614 791 307 175 58	-0,120 920 876 338 91
-0,140 548 014 659 37	0,512 721 933 192 410
0,125 019 822 794 53	0,0

TAB. 1.1 – Coefficients de la méthode développée par M.P.Calvo et J.M.Sanz-Serna.

Dans une autre étude réalisée par R.I. McLachlan et al. [McLA92], la méthode la plus efficace est aussi celle d'ordre quatre. Par rapport à la précédente, elle a l'avantage de compter quatre pas d'intégration au lieu de cinq. Les coefficients sont exposés dans le tableau ci-dessous.

a_i	b_i
0,134 496 199 277 431 089 2	0,515 352 837 431 122 936 4
-0,224 819 803 079 420 805 8	-0,085 782 019 412 973 646
0,756 320 000 515 668 291 1	0,441 583 023 616 466 524 2
0,334 003 603 286 321 425 5	0,128 846 158 365 384 185 4

TAB. 1.2 – Coefficients de la méthode étudiée par R.I. McLachlan et al.

Chapitre 2

Potentiels d'interaction et hamiltonien.

La dynamique moléculaire repose sur le calcul des forces $f_k = - \sum_j \frac{\partial V_j}{\partial q_k}$ exercées par les atomes d'un système S sur un atome k . Cette force f_k représente la sommation de tous les types d'interaction possibles ($\sum_j V_j$) de cet atome avec tous ses plus proches voisins. Par exemple, la liaison covalente entre deux atomes i et j est modélisée à partir d'un potentiel de Morse dont le paramètre interne est r_{ij} : la distance inter-atomique de ces deux atomes. . .

Ainsi, dans ce chapitre, les potentiels d'interaction les plus employés en dynamique moléculaire sont décrits. Leur utilité est précisée suivant la variable interne à laquelle ils font référence (r_{ij} pour la distance entre deux atomes , θ_{ijk} et τ_{ijkl} pour respectivement l'angle formé entre trois et quatre atomes consécutifs). Dans le cadre de la destruction des chaînes de polymères, la cassure des liaisons chimiques fait apparaître des instabilités numériques qu'il faut supprimer pour valider la simulation. Ces instabilités proviennent de valeurs remarquables que peuvent prendre certaines variables internes. Par conséquent, il est nécessaire d'ajouter des potentiels d'écrantage pour modéliser ce type d'interaction.

Ensuite, la forme générique de l'hamiltonien (énergie totale du système) exposée montre le nombre important de forces à calculer pour intégrer les $6N$ équations différentielles du premier ordre. Il faut donc faire appel à des stratégies de calculs pour gagner du temps de calcul lors de l'évaluation des forces.

2.1 Les potentiels d'interaction.

2.1.1 Le potentiel de Morse.

Le potentiel de Morse s'écrit [HIR41],[HIR61] :

$$V_{MORSE} = V_2 = D [1 - \exp(-y)]^2 \quad (2.1)$$

avec $y = 2\beta\xi$, $\xi = \frac{r_{ij} - r_e}{r_e}$ et $\beta = \frac{\omega_e}{4(B_e D)^{\frac{1}{2}}}$ où r_{ij} est la distance entre l'atome i et l'atome j , r_e est la distance d'équilibre de la liaison covalente de la molécule diatomique, et D mesure la profondeur du puits du potentiel.

Il s'écrit également sous la forme plus courante :

$$V_{MORSE}(r_{ij}) = D [1 - \exp(-\gamma(r_{ij} - r_e))]^2 \quad (2.2)$$

$$\text{où } \gamma = \frac{2\omega_e}{4(B_e D)^{\frac{1}{2}} r_e}.$$

Le potentiel de Morse fait donc intervenir trois paramètres pour quantifier la force entre deux atomes. Ces trois paramètres dépendent des constantes spectroscopiques : ω_e , B_e exprimées, par la plupart des auteurs en cm^{-1} , et de la distance r_e souvent exprimée en Ångström.

Rappelons que pour un état quantique donné, l'énergie interne d'une molécule diatomique est la somme de l'énergie électronique, de vibration et de rotation [FAU97] :

$$E = E_{el.} + E_{vib.} + E_{rot.}$$

En spectroscopie, l'énergie de vibration s'écrit sous la forme :

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

où ν est le nombre quantique de vibrations. Le premier terme représente l'énergie vibrationnelle quand les vibrations sont supposées être harmoniques. En ce qui concerne l'énergie de rotation, un moment cinétique est attribué à la molécule diatomique qui tient compte de l'interaction entre la vibration et la rotation des noyaux. En spectroscopie, l'énergie de rotation s'écrit :

$$F_{\nu}(J) = B_{\nu}J(J+1) - D_{\nu}J^2(J+1)^2 + \dots$$

où

$$\begin{aligned} B_{\nu} &= B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots \\ D_{\nu} &= D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots \end{aligned}$$

La figure 2.1 représente le potentiel de Morse de la molécule C-C utilisé en dynamique moléculaire.

En général, les constantes spectroscopiques se trouvent dans la littérature [HER79]. Celles-ci nous permettent de construire le potentiel de Morse des molécules diatomiques. Dans le cas contraire, le potentiel de Morse de chaque atome doit être calculé. Après, des règles de mixages [CHA73] permettent d'estimer le nouveau potentiel d'interaction.

2.1.2 Le potentiel V_3 .

Ce potentiel $V_3(\theta_{ijk})$ décrit l'interaction entre trois atomes consécutifs i , j et k d'une même chaîne d'atomes. Ces atomes forment un angle θ_{ijk} qui correspond à la variable interne du potentiel :

$$V_3(\theta_{ijk}) = \frac{K}{2} [\cos(\theta_{ijk}) - \cos(\theta_0)]^2 \quad (2.3)$$

où K et θ_0 sont des constantes qui représentent respectivement l'intensité de la force et l'angle d'équilibre.

Le paramètre K permet d'agir sur la rigidité de la molécule. Il est possible de trouver sa valeur dans la littérature [POL], mais malheureusement, il est assez difficile d'avoir accès aux données pour des atomes autres que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote (CHON). Les valeurs des angles d'équilibre θ_0 sont obtenus soit par une étude cristallographique [POL] de la molécule (en utilisant les paramètres de maille et l'arrangement spatial), soit par la diffraction de rayons X pour des molécules plus complexes. Ce potentiel est représenté sur la figure 2.2 dans le cas de l'interaction C-C-C.

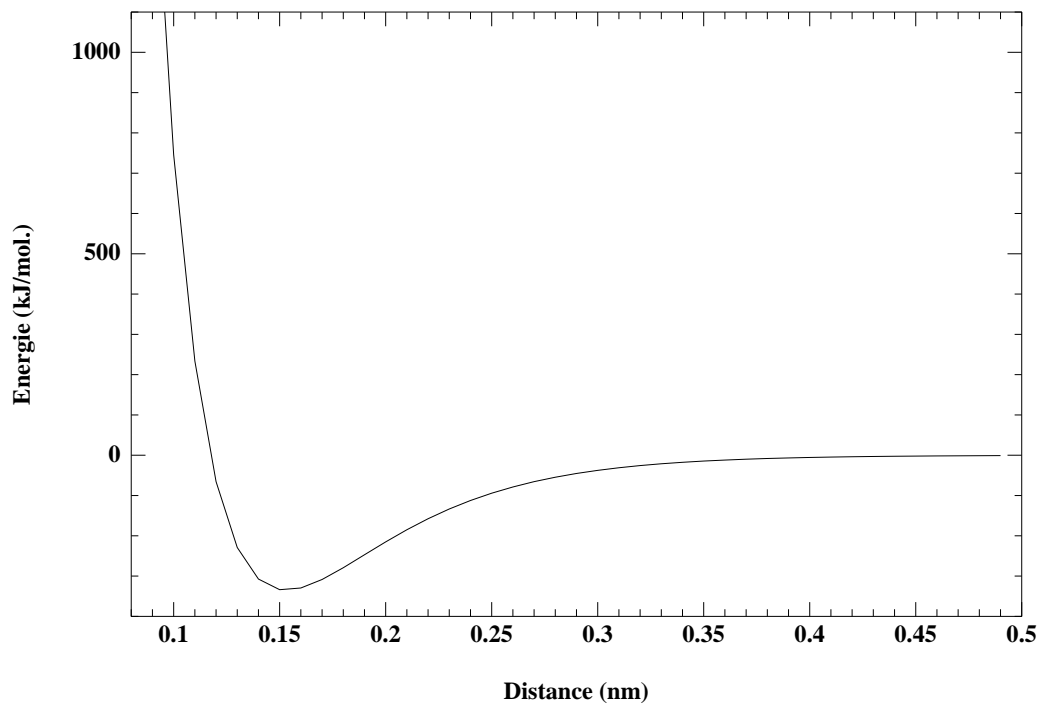
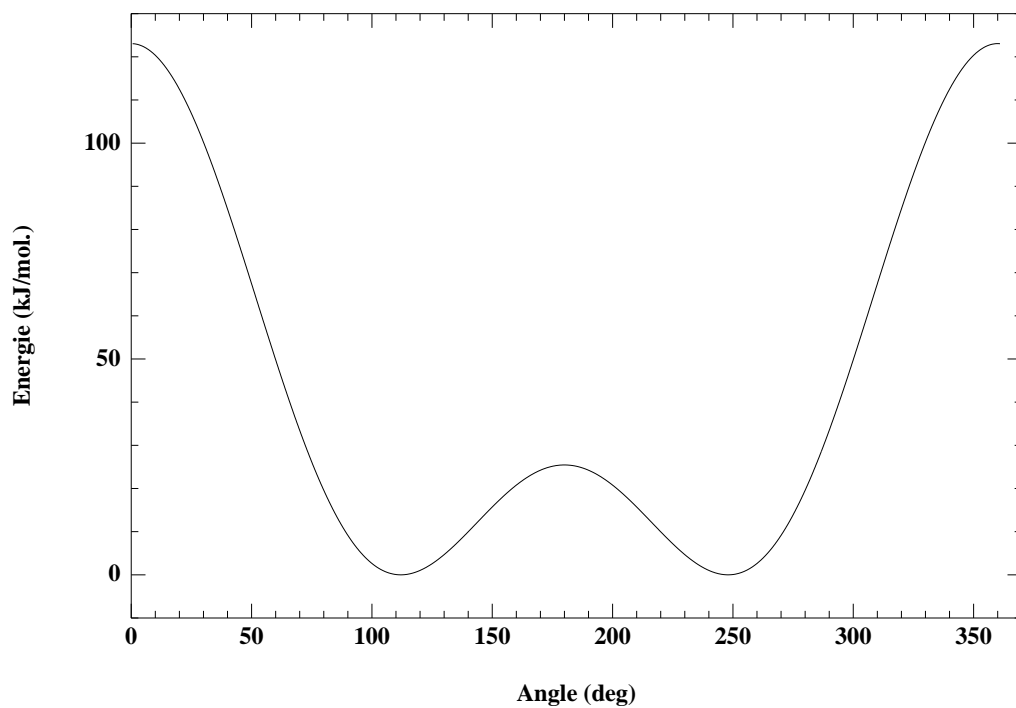


FIG. 2.1 – Potentiel de Morse de la liaison C-C.

FIG. 2.2 – Potentiel d'interaction $V_3(\theta_{ijk})$ entre trois atomes consécutifs dans le cas du polyéthylène.

2.1.3 Le potentiel V_4 .

Le potentiel $V_4(\tau_{ijkl})$ sert à modéliser l'interaction entre quatre atomes consécutifs i, j, k et l d'une molécule et permet de traiter la planéarité de celle-ci. La variable interne est l'angle τ_{ijkl} formé par ces atomes. La figure 2.4 donne une représentation spatiale des variables internes r_{ij} , θ_{ijk} et τ_{ijkl} . Le potentiel $V_4(\tau_{ijkl})$ est de la forme :

$$V_4(\tau_{ijkl}) = -A \cos(\tau_{ijkl}) + B \cos^3(\tau_{ijkl}) \quad (2.4)$$

où A et B sont des constantes.

Ce potentiel permet de traiter les changements de configuration spatiale des molécules. La figure 2.3 donne un exemple des valeurs de $V_4(\tau_{ijkl})$ dans le cas du polyéthylène. Il existe, dans ce cas, deux configurations possibles : la configuration trans- trans, et trans-gauche, la première correspondant à l'état l'équilibre. On a donc trois minima valables pour les positions trans-trans, trans-gauche- et trans-gauche+, avec pour chacun une barrière d'énergie à franchir.

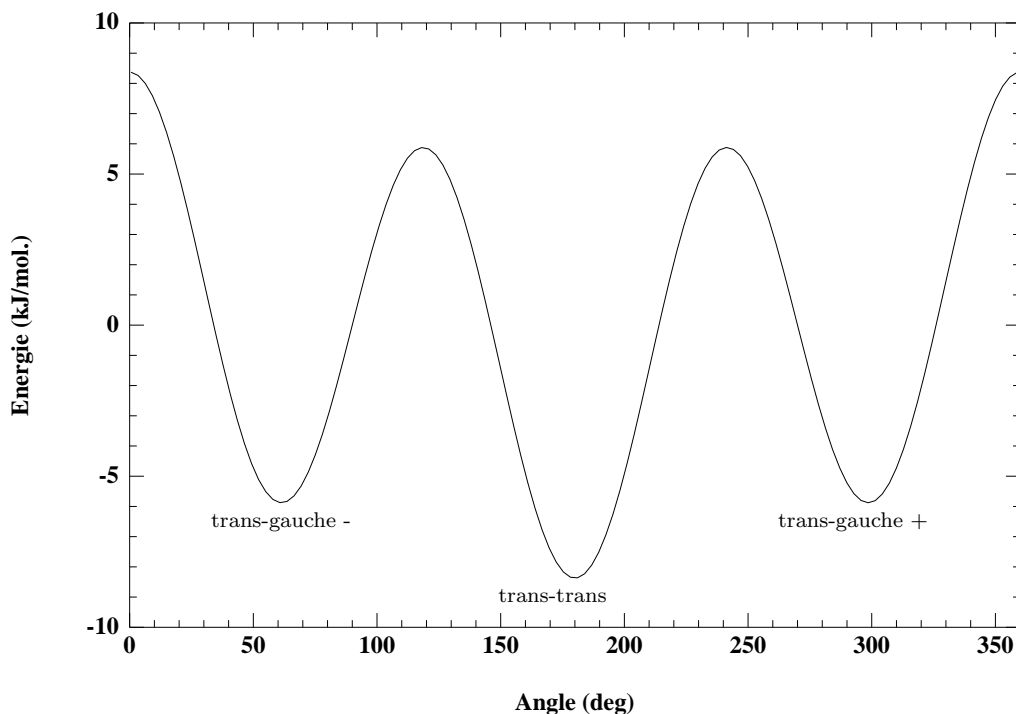
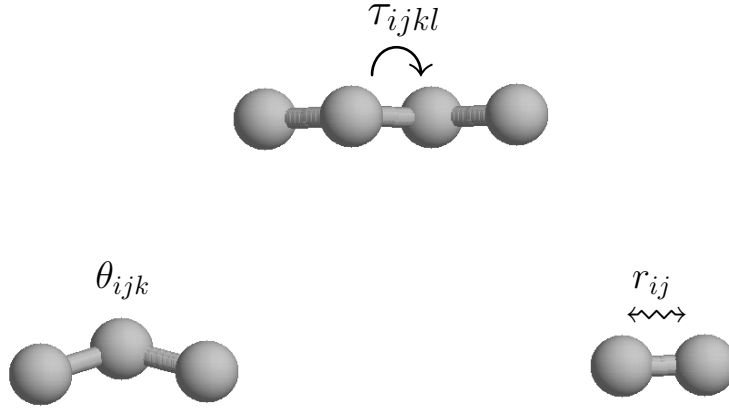


FIG. 2.3 – Potentiel d'interaction $V_4(\tau_{ijkl})$ entre quatre atomes consécutifs dans le cas du polyéthylène.

FIG. 2.4 – Représentation des variables internes r_{ij} , θ_{ijk} et τ_{ijkl}

2.1.4 Le potentiel de Lennard-Jones.

Ce type de potentiel est très largement utilisé en dynamique moléculaire, surtout dans l'étude de la cinétique des gaz. Il existe sous plusieurs formes dont les plus connues sont :

$$V_{LJ}^{12-6}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

$$V_{LJ}^{9-6}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

où ϵ et σ sont des constantes qui définissent respectivement l'énergie maximale d'interaction (ou énergie de Van Der Waals), et la somme des rayons de Van Der Waals des atomes considérés.

En fait, le potentiel de Lennard-Jones est la somme de deux potentiels :

- l'un répulsif (terme en puissance 12 ou 9) qui traite les interactions à courte distance.
- l'autre attractif (terme en puissance 6) pour les interactions à longue portée.

Une représentation graphique de ces trois potentiels est donnée sur la figure 2.5, ce qui permet de mieux comprendre le rôle joué par chacun d'eux dans leur domaine d'action.

Dans nos simulations, seule la forme de la formule (2.5) du potentiel, appelée forme (12-6) en raison des puissances, est utilisée.

Modéliser un atome ou une molécule avec un potentiel de Lennard-Jones revient à assimiler ces particules à des sphères de rayon R_{VDW} . Contrairement au modèle simplifié des sphères rigides, qui interdit l'interpénétration des noyaux, le potentiel de Lennard-Jones autorise un faible recouvrement des sphères, ce qui permet une modélisation un peu plus fine et plus réaliste de l'interaction que l'on veut étudier.

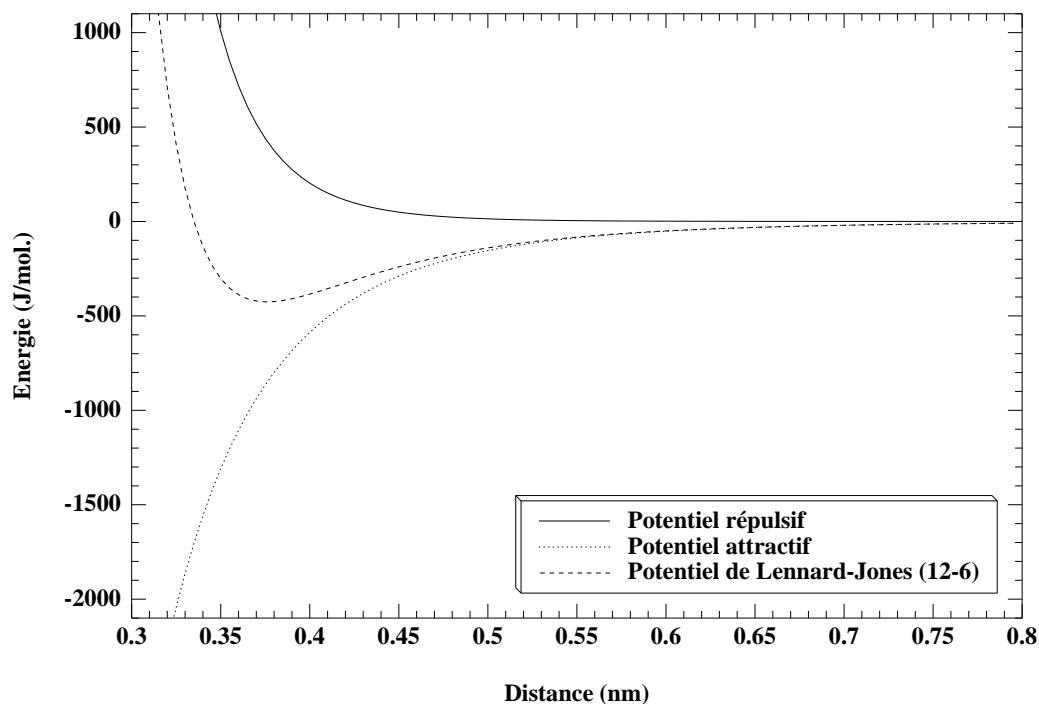


FIG. 2.5 – Potentiel de Lennard-Jones (12-6) pour l'interaction CC

Sur la figure 2.6, il est facile de constater que la distance de Van Der Waals (en fait la somme des rayons de Van Der Waals de chaque atome) est plus grande que la liaison covalente de ces deux atomes. Il est nécessaire de bien comprendre la différence fondamentale entre le potentiel de Morse, utilisé pour modéliser la liaison covalente dans une molécule, et le potentiel de Lennard-Jones qui permet d'étudier l'interaction entre deux particules qui ne sont liées entre elles par aucun des potentiels V_2 , V_3 ou V_4 . Ainsi, le rayon de Van Der Waals, R_{VDW} , correspond à la distance de contact des sphères, alors que le rayon covalent correspond à la moitié de la liaison covalente.

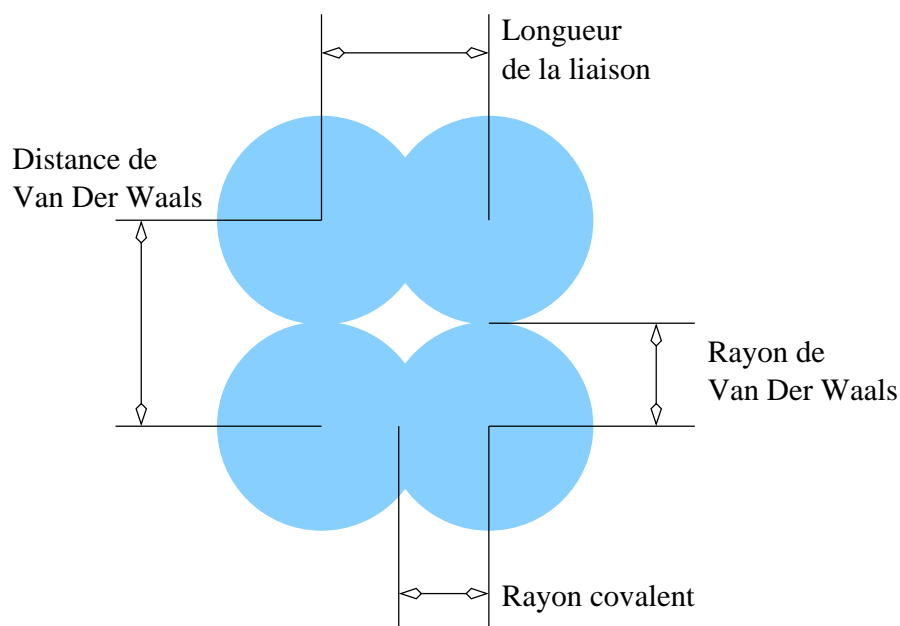


FIG. 2.6 – Représentation des différents rayons et liaisons d'un atome.

Une étude générale et une estimation de ces rayons de Van Der Waals ont été réalisées par A. Bondi [BON64]. Le rayon de Van Der Waals d'une particule dépend de son environnement moléculaire. Par conséquent son calcul nécessite un grand nombre de paramètres physiques comme la densité, la section efficace ou encore l'utilisation de la diffraction par rayons X et des propriétés de la phase liquide.

Le tableau 2.1 donne une liste des rayons moyens de Van Der Waals pour quelques atomes.

L'accès aux énergies de Van Der Waals (constante ϵ dans le potentiel de Lennard-Jones) ou énergies maximales d'interaction est plus laborieux.

Une liste non exhaustive de ces valeurs peut être trouvée dans la littérature [ALL86] [HIR54]. D'une manière générale, un calcul *ab-initio* permet de fixer une valeur pour cette constante. Ainsi, une technique consiste à modéliser un liquide ou un gaz d'atomes dont on veut connaître le paramètre et d'ajuster celui-ci jusqu'à ce que les propriétés macroscopiques du fluide soient retrouvées.

Atome	H	He	C	N	O	F	Ne	S	Ar
R_{VDW}	0,120	0,140	0,170	0,155	0,152	0,147	0,154	0,180	0,188

TAB. 2.1 – Rayons de Van Der Waals en nanomètre

Comme dans le cas du potentiel de Morse, à partir des constantes ϵ et σ des espèces pures (C-C, H-H . . .) des règles de mixages sont utilisées pour estimer les constantes du potentiel pour les mélanges. La méthode la plus simple revient à faire le calcul suivant :

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}$$

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}}$$

Il existe aussi des règles plus complexes qui conduisent dans ce cas à des résultats presque similaires au calcul précédent [CHA73].

2.1.5 Le potentiel de Buckingham.

Le potentiel de Buckingham sert aussi à décrire les interactions entre les atomes non liés. Ce potentiel est représenté sur la figure 2.7, et il s'écrit :

$$V_B(r_{ij}) = - \left(\frac{\alpha_B}{r_{ij}} \right)^6 + \beta_B e^{-\gamma_B r_{ij}} \quad (2.7)$$

Habituellement, ce potentiel est considéré comme étant plus *souple* que celui de Lennard-Jones. Cependant, pour des courtes distances, le premier terme de l'équation précédente diverge. Par conséquent le potentiel devient fortement attractif. Lorsque des simulations à hautes énergies sont réalisées, il arrive que les distances entre atomes soient petites. Ceci entraîne, lors de l'intégration des équations du mouvement, une singularité numérique qui provoque la non conservation de l'énergie totale. Il est donc préférable de l'utiliser à basses énergies. De plus, lorsque ce potentiel a été utilisé, un léger *gonflement* du polymère a été remarqué, ce qui a induit un temps de relaxation du système plus important.

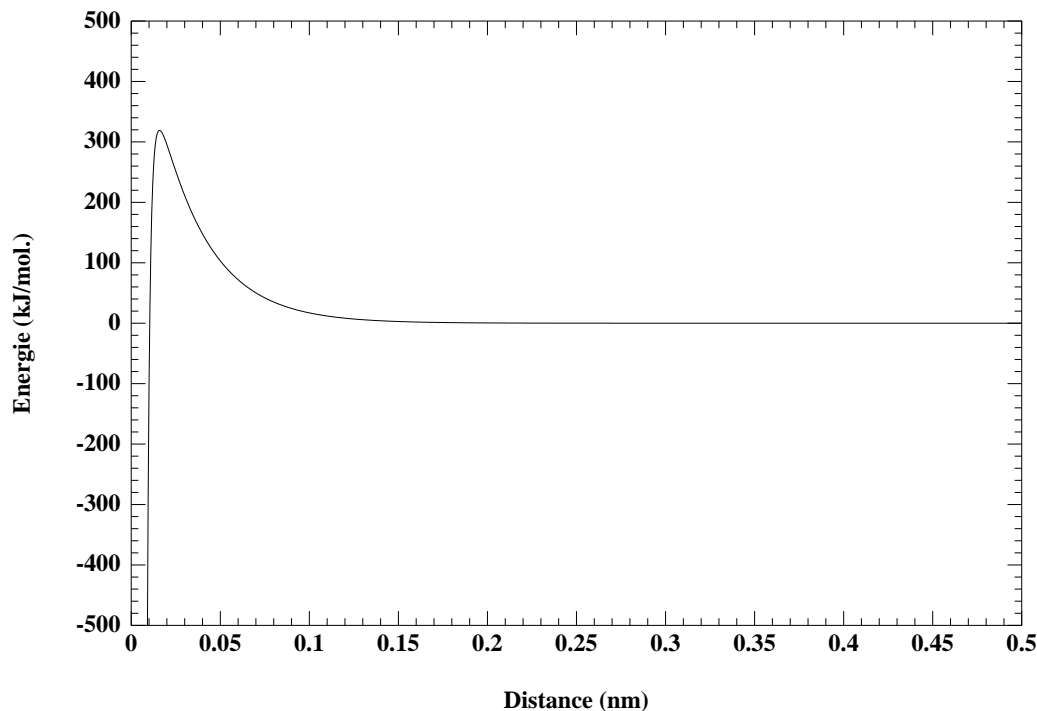


FIG. 2.7 – Potentiel de Buckingham pour l'interaction CC

2.1.6 Les fonctions d'écrantage.

Afin d'obtenir la convergence du système dans le temps, il est nécessaire d'atténuer les potentiels $V_3(\theta_{ijk})$ et $V_4(\tau_{ijkl})$. En effet, lorsque les longueurs des liaisons entre les atomes ij , jk et kl deviennent grandes, voire rompues (la distance entre les deux atomes est suffisamment grande pour que le potentiel de Morse n'agisse plus), les forces peuvent devenir très importantes empêchant ainsi la conservation de l'énergie totale. Par conséquent, il faut rajouter des fonctions d'écrantages dans le calcul de l'évaluation de ces forces. Dans le cas de la destruction des chaînes de polymères, lorsque le potentiel $V_4(\tau_{ijkl})$ est utilisé, il faut faire appel à un autre type de fonction d'écrantage, qui cette fois-ci atténue la force pour certaines valeurs de l'angle θ_{ijk} .

Toutes ces fonctions sont développées dans les paragraphes suivants.

2.1.6.1 Fonctions d'écrantage des liaisons.

Suivant l'interaction que l'on veut modéliser, il existe plusieurs types de fonctions d'écrantage. La plus connue, que l'on appellera de type I, se décline sous une forme exponentielle. Elle fait intervenir les mêmes constantes que le potentiel de Morse : γ et r_e [SUM90-1]. Elle s'écrit :

$$SW(r_{ij}) = \exp[-\gamma(r_{ij} - r_e)] \quad (2.8)$$

Sur la figure 2.8, il est possible de voir que cette fonction atténue très vite la force de la liaison, puisque vers 0,4 nm elle est pratiquement nulle. Cependant, pour des petites distances, la branche exponentielle de la fonction (en zéro) amène les mêmes problèmes de conservation d'énergie que le potentiel de Buckingham. Les conclusions sont donc identiques : il faut seulement utiliser cette fonction proche de l'état d'équilibre.

Une autre fonction d'écrantage (de type II) sert plutôt à modéliser la destruction des chaînes de polymères [SUM90-2]. Celle-ci existe sous la forme trigonométrique suivante :

$$SW(r_{ij}) = 1.0 - \tanh[1.53131681 \cdot 10^{-7} (r_{ij} - r_e) (r_{ij} + 4.669625)^8] \quad (2.9)$$

où r_{ij} et r_e sont exprimées en nanomètre.

Il est facile de constater, à partir de la figure 2.8, que cette fonction est beaucoup plus *souple* que la précédente. Elle a une portée d'interaction vraiment plus importante (jusqu'à une distance de 2,5 nm environ), mais surtout elle n'a pas de singularité au voisinage de zéro, et elle est majorée par un. D'une manière générale, cette fonction donne une très bonne modélisation de la cassure des liaisons.

Finalement, en prenant en compte ces fonctions d'écrantage, les nouveaux potentiels d'interaction : $V_3(\theta_{ijk})$ et $V_4(\tau_{ijkl})$ entre trois et quatre atomes consécutifs s'écrivent :

$$V_3(\theta_{ijk}) = \frac{K}{2} SW(r_{ij}) SW(r_{jk}) [\cos(\theta_{ijk}) - \cos(\theta_0)]^2 \quad (2.10)$$

$$V_4(\tau_{ijkl}) = SW(r_{ij}) SW(r_{jk}) SW(r_{kl}) [-A \cos(\tau_{ijkl}) + B \cos^3(\tau_{ijkl})] \quad (2.11)$$

Il est évident, aux vues de ces deux relations, que l'ajout de ces fonctions alourdit énormément l'écriture des potentiels d'interaction. Ceci implique d'une part une forme plus complexe de la force appliquée, mais surtout un temps de calcul plus important lors de l'intégration numérique. Ces problèmes sont abordés au chapitre suivant.

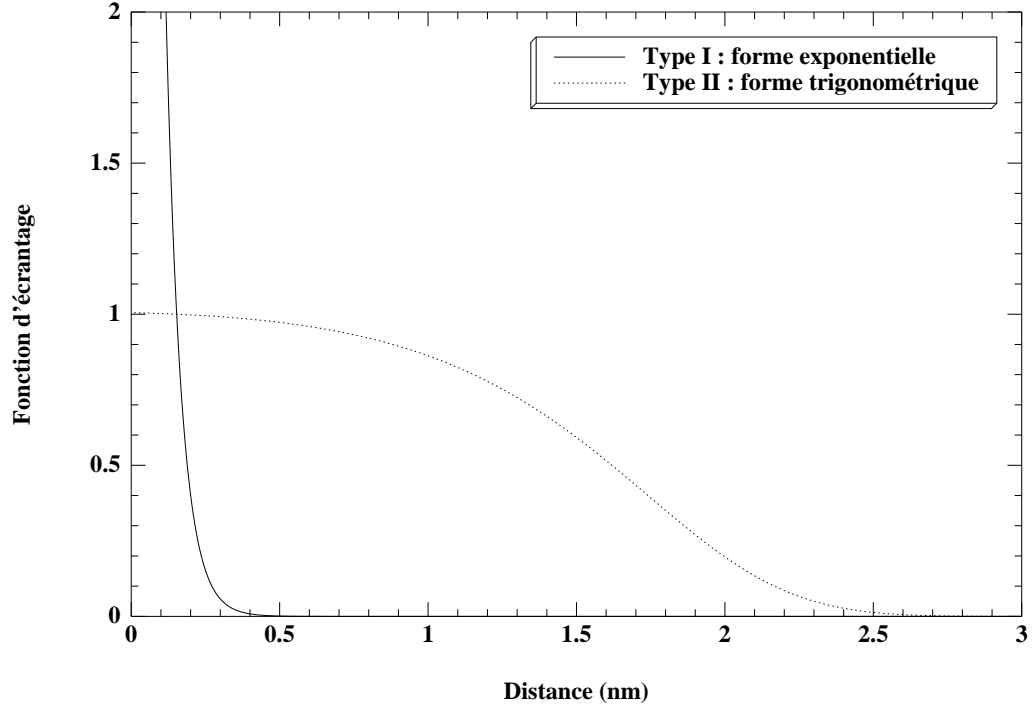


FIG. 2.8 – Fonctions d'écrantage de type I et II, dans le cas de la liaison C-C pour le modèle du polyéthylène.

2.1.6.2 Fonction d'écrantage des angles.

Soit \vec{F}_{V_4} , la force résultante du potentiel $V_4(\tau_{ijkl})$ définie par :

$$\vec{F}_{V_4} = -\frac{\partial V_4(\tau_{ijkl})}{\partial q_\delta}, \quad \text{avec } \delta = i, j, k \text{ ou } l,$$

Le calcul de cette force fait intervenir un terme en $(\sin \theta)^{-1}$, avec $\theta = \theta_{ijk}$ ou $\theta = \theta_{jkl}$. Or, lors de la cassure d'une liaison chimique, il est possible, voire même très probable, que l'un de ces deux angles soit égal à 0° ou à 180° . Dans ces deux cas, la singularité du potentiel pour ces valeurs d'angles, donne naissance à une force infinie [TUZ95] et ne permet pas de valider la simulation. Il faut donc écranter ce potentiel pour ces valeurs limites de l'angle θ . Une fonction d'écrantage (de type III) satisfaisant à cette condition peut s'écrire [TUZ95] :

$$\begin{aligned}
s(\cos(\theta_{ijk})) &= [1 - \cos^{16}(\theta_{ijk})]^4 = [\sin^4(\theta_{ijk})] t(\cos(\theta_{ijk})) \\
&= [\sin^3(\theta_{ijk})] v(\cos(\theta_{ijk}))
\end{aligned} \tag{2.12}$$

avec

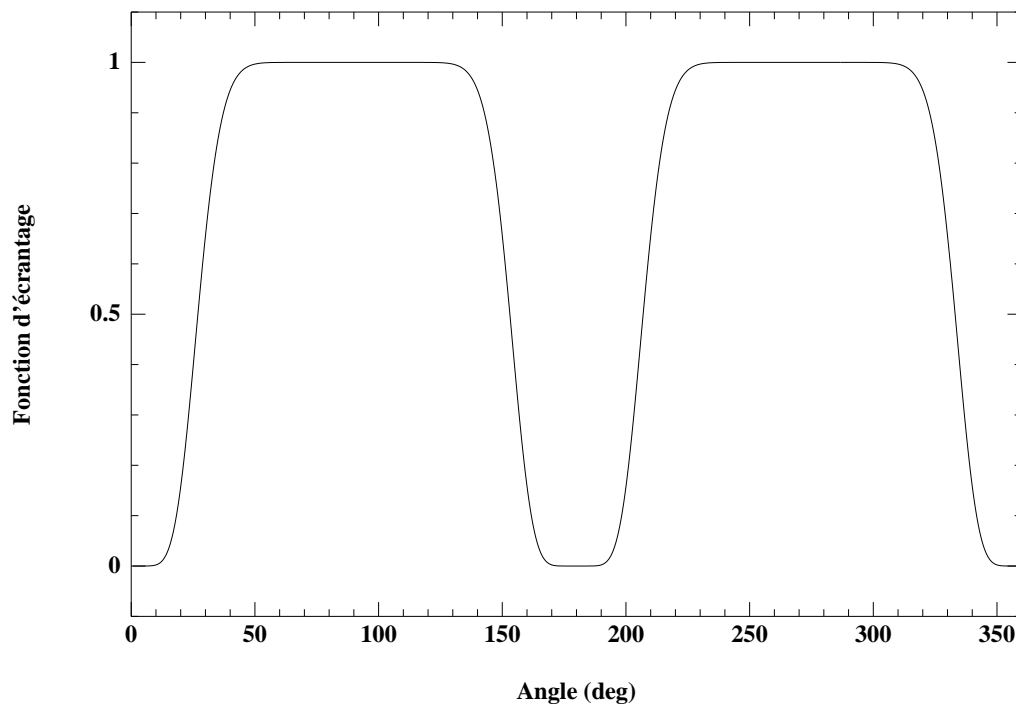
$$\begin{aligned}
t(\cos(\theta_{ijk})) &= \\
&= [(1 + \cos^2(\theta_{ijk}))(1 + \cos^4(\theta_{ijk}))(1 + \cos^8(\theta_{ijk}))(1 - \cos^{16}(\theta_{ijk}))]^2 \\
v(\cos(\theta_{ijk})) &= [\sin(\theta_{ijk})] t(\cos(\theta_{ijk}))
\end{aligned}$$

Cette fonction est représentée sur la figure 2.9. Comme dans le cas de la fonction de type II, celle-ci est majorée par un et elle ne présente pas, non plus, de singularité. Elle est assez efficace puisque dans les intervalles $[0^\circ, 20^\circ]$ et $[160^\circ, 180^\circ]$ elle écrante le potentiel d'interaction à 90% environ. Pour obtenir une fonction d'écrantage plus *fine* (plus serrée vers les valeurs 0° et 180°), il faut augmenter le degré de l'exposant de la fonction $s(\cos(\theta_{ijk}))$. Cette opération n'est pas forcément valable puisqu'elle ne fait qu'augmenter la complexité des calculs. Finalement, le potentiel $V_4(\tau_{ijkl})$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
V_4(\tau_{ijkl}) &= SW(r_{ij}) SW(r_{jk}) SW(r_{kl}) s(\cos(\theta_{ijk})) s(\cos(\theta_{jkl})) \\
&\quad [-A \cos(\tau_{ijkl}) + B \cos^3(\tau_{ijkl})]
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Il faut utiliser cette forme de potentiel que dans le cadre de la cassure des liaisons chimiques. En effet, dans le cas d'une simulation à l'équilibre, ce potentiel entraîne une perte de temps de calcul, puisqu'il n'apporte pas forcément plus d'informations physiques sur la nature de l'interaction.

L'inconvénient de l'ajout des fonctions d'écrantage réside dans l'augmentation des calculs lors de l'évaluation des forces. Par exemple dans le cas du potentiel $V_4(\tau_{ijkl})$, il n'y a plus une, mais six fonctions à dériver. Il faut donc faire appel à des stratégies de programmation pour alléger le temps de calcul, ce que nous développerons dans le chapitre suivant.

FIG. 2.9 – Fonction d'écrantage des angles : $s(\cos \theta_{ijk})$.

2.2 Hamiltonien et gain de temps de calcul.

Dans la section précédente, la majorité des potentiels d'interaction utilisés en dynamique moléculaire a été exposée. Les avantages et les inconvénients de chaque potentiel ont été abordés et l'utilité des fonctions d'écrantage a été faite. Par conséquent cette section permet, dans un premier temps, de relier tous ces potentiels et ainsi de poser la forme classique de l'hamiltonien pour une simulation d'un cristal de polymère. Cet hamiltonien montre bien le nombre important de forces à calculer. Face à cet aspect non négligeable de la modélisation, il faut faire appel à des stratégies de calculs qui vont diminuer la durée d'une simulation. Par conséquent, la deuxième partie est consacrée à cet aspect important de la dynamique moléculaire.

2.2.1 Hamiltonien.

Par exemple, dans le cas de la simulation d'un cristal de polyéthylène, comprenant 24 chaînes de polymère avec un squelette de 100 groupements CH_2 , l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned}
H_{cristal} = \sum_{i=1}^{2400} \frac{(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)_{CH_2}}{2M_{CH_2}} + \sum_{i=1}^{24} \sum_{j=1}^{99} V_2(r_{j \ j+1}) + \sum_{i=1}^{24} \sum_{j=1}^{98} V_3(\theta_{j \ j+1 \ j+2}) \\
+ \sum_{i=1}^{24} \sum_{j=1}^{97} V_4(\tau_{j \ j+1 \ j+2 \ j+3}) + \sum_{i=1}^{2400} \sum_{j>i}^{2400} V_{LJ}^{12-6}(r_{ij})
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Dans le cas de la collision de plusieurs particules avec le cristal, il faut rajouter un terme à l'hamiltonien tel que :

$$H_{total} = H_{cristal} + H_{interaction}$$

avec

$$H_{interaction} = \sum_{i=1}^{nbre \ part.} \frac{(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)_{part.}}{2M_{part.}} + \sum_{i=1}^{nbre \ part.} \sum_{j=1}^{2400} V_{LJ}^{12-6}(r_{ij})_{part.} \tag{2.15}$$

D'autre part, si les atomes de carbone et d'hydrogène sont considérés à part, c'est à dire que les groupements CH_2 font place aux liaisons chimiques C-C et C-H dans le cristal, l'hamiltonien devient plus complexe. En effet, la somme des potentiels $V_2(r_{ij})$ entre deux groupements consécutifs donne deux sommes distinctes : la première sur les liaisons C-C et la seconde sur les liaisons C-H. Il en est de même pour le potentiel $V_3(\theta_{ijk})$ où trois sommes supplémentaires sont à considérer : l'une pour les angles entre les atomes C-C-C, l'autre pour les angles C-C-H et la dernière pour les angles H-C-H. Un tel hamiltonien sera développé dans le troisième chapitre.

2.2.2 Stratégies de calcul.

Avec l'expression de l'équation (2.14) (ou de l'équation (2.14) couplée avec l'équation (2.15)), il est facile de comprendre que le nombre de forces à calculer est très important. De plus, plus la forme du potentiel est compliquée, plus le temps de calcul de la force correspondante est élevé. Pour un système de taille raisonnable (5000 atomes environ) le temps de calcul peut devenir très vite un facteur pénalisant. Pour remédier à cela, les variables internes (r_{ij} , θ_{ijk} et τ_{ijkl}) et leurs dérivées premières sont exprimées les unes en fonction des autres.

Une première réduction du temps de calcul résulte du fait que la somme des forces internes qui agissent sur les atomes $1, \dots, N$ doit laisser immobile le centre de masse du système [TUZ96]. Ceci se traduit par :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_1} + \frac{\partial V}{\partial q_2} + \dots + \frac{\partial V}{\partial q_N} \right) = 0 \quad (2.16)$$

où V est le terme d'énergie potentielle de l'hamiltonien dépendant des variables internes et q représente les variables x, y ou z .

La dérivée première d'un potentiel $V(\phi)$, où ϕ est la variable interne, s'écrit :

$$\frac{\partial V(\phi)}{\partial q_i} = \frac{\partial V}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial q_i}$$

Les paragraphes suivants donnent les expressions des $\frac{\partial \phi}{\partial q_i}$ pour toutes les variables internes.

2.2.2.1 Dérivées premières de r_{ij} .

La distance entre deux atomes i et j , qui ont respectivement pour coordonnées (x_i, y_i, z_i) et (x_j, y_j, z_j) , est donnée par :

$$r_{ij} = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2}$$

Le calcul des dérivées premières de r_{ij} par rapport à x_i et x_j permet d'écrire :

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \quad , \quad \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_j} = \frac{x_j - x_i}{r_{ij}}$$

Ce résultat généralisé avec les variables canoniques donne :

$$\boxed{\frac{\partial r_{ij}}{\partial q_i} = \frac{q_i - q_j}{r_{ij}} \quad , \quad \frac{\partial r_{ij}}{\partial q_j} = \frac{q_j - q_i}{r_{ij}}} \quad (2.17)$$

La somme de ces deux dérivées est nulle, satisfaisant ainsi la règle d'immobilité du centre de masse.

2.2.2.2 Dérivées premières de θ_{ijk} .

Pour des raisons de commodité, il est plus facile de paramétrer l'interaction entre trois atomes consécutifs avec la variable $\cos \theta_{ijk}$ plutôt que θ_{ijk} . En effet, sa dérivée est plus facile à calculer et la fonction cosinus possède une symétrie naturelle.

Par définition, l'angle formé par deux vecteurs s'écrit :

$$\vec{u} \cdot \vec{v} = \|\vec{u}\| \|\vec{v}\| \cos \theta_{ijk}$$

avec les vecteurs :

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} x_i - x_j \\ y_i - y_j \\ z_i - z_j \end{pmatrix} \text{ et } \vec{v} = \begin{pmatrix} x_k - x_j \\ y_k - y_j \\ z_k - z_j \end{pmatrix}$$

où (x_i, y_i, z_i) , (x_j, y_j, z_j) et (x_k, y_k, z_k) représentent, respectivement, les coordonnées des atomes i , j et k .

Après avoir effectué le produit scalaire et calculé la norme des deux vecteurs, la variable interne, $\cos \theta_{ijk}$, s'écrit :

$$\cos \theta_{ijk} = \frac{(x_i - x_j)(x_k - x_j)}{r_{ij} r_{jk}} + \frac{(y_i - y_j)(y_k - y_j)}{r_{ij} r_{jk}} + \frac{(z_i - z_j)(z_k - z_j)}{r_{ij} r_{jk}}$$

A partir de cette équation, il est possible d'exprimer $\cos \theta_{ijk}$ en fonction des dérivées premières de r_{ij} :

$$\cos \theta_{ijk} = \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_k} + \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_i} \frac{\partial r_{jk}}{\partial y_k} + \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_i} \frac{\partial r_{jk}}{\partial z_k}$$

La dérivée première de $\cos \theta_{ijk}$ par rapport à la variable x_i permet d'aboutir à la relation suivante :

$$\frac{\partial (\cos \theta_{ijk})}{\partial x_i} = -\frac{1}{r_{ij}} \left[\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \cos \theta_{ijk} + \frac{\partial r_{jk}}{\partial x_j} \right]$$

soit, en fonction des variables canoniques :

$$\boxed{\frac{\partial (\cos \theta_{ijk})}{\partial q_i} = -\frac{1}{r_{ij}} \left[\frac{\partial r_{ij}}{\partial q_i} \cos \theta_{ijk} + \frac{\partial r_{jk}}{\partial q_j} \right]} \quad (2.18)$$

De même, la dérivée première de $\cos \theta_{ijk}$ par rapport à la variable q_k s'écrit :

$$\boxed{\frac{\partial (\cos \theta_{ijk})}{\partial q_k} = \frac{1}{r_{jk}} \left[\frac{\partial r_{jk}}{\partial q_j} \cos \theta_{ijk} + \frac{\partial r_{ij}}{\partial q_i} \right]} \quad (2.19)$$

Comme la vitesse du centre de masse du système doit être nulle, il existe une relation de fermeture entre les dérivées partielles qui s'écrit :

$$\frac{\partial (\cos \theta_{ijk})}{\partial q_i} + \frac{\partial (\cos \theta_{ijk})}{\partial q_j} + \frac{\partial (\cos \theta_{ijk})}{\partial q_k} = 0$$

Il n'est donc pas nécessaire de calculer la dernière dérivée puisqu'elle dépend des deux premières.

Des essais ont montré que l'utilisation de ces expressions aboutit à un gain de temps de calcul significatif (40% [TUZ96]) par rapport aux formules conventionnelles [TUZ97].

Remarque : Dans le cas où la variable interne est l'angle θ_{ijk} , il est possible de retrouver l'expression de ses dérivées partielles, grâce à la relation :

$$\frac{\partial \theta}{\partial q} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \cos \theta}{\partial q}$$

2.2.2.3 Dérivées premières de τ_{ijkl} .

Un autre point pour gagner du temps de calcul se trouve dans l'expression de l'angle τ_{ijkl} en fonction des angles et des distances entre les atomes i, j, k et l . La relation suivante permet d'obtenir de bons résultats (25%) [TUZ96] [TUZ97] :

$$\cos \tau_{ijkl} = \frac{1}{\sin \theta_{ijk} \sin \theta_{jkl}} \left[\cos \theta_{ijk} \cos \theta_{jkl} - \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_j} \frac{\partial r_{kl}}{\partial x_l} - \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_j} \frac{\partial r_{kl}}{\partial y_l} - \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_j} \frac{\partial r_{kl}}{\partial z_l} \right]$$

Les dérivées partielles correspondantes sont :

$$\boxed{\frac{\partial (\cos \tau_{ijkl})}{\partial q_i} = a_{ijk} \left[\cos \tau_{ijkl} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial q_k} - \frac{\partial \theta_{jkl}}{\partial q_j} \right]} \quad (2.20)$$

$$\boxed{\frac{\partial (\cos \tau_{ijkl})}{\partial q_l} = a_{lkj} \left[\cos \tau_{ijkl} \frac{\partial \theta_{jkl}}{\partial q_j} - \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial q_k} \right]} \quad (2.21)$$

$$\boxed{\frac{\partial (\cos \tau_{ijkl})}{\partial q_j} = c_{ijk} \frac{\partial (\cos \tau_{ijkl})}{\partial q_i} - b_{lkj} \frac{\partial (\cos \tau_{ijkl})}{\partial q_l}} \quad (2.22)$$

avec,

$$a_{ijk} = \frac{r_{jk}}{r_{ij} \sin \theta_{ijk}} \quad a_{lkj} = \frac{r_{jk}}{r_{kl} \sin \theta_{jkl}}$$

$$b_{ijk} = \frac{r_{ij} \cos \theta_{ijk}}{r_{jk}} \quad b_{lkj} = \frac{r_{kl} \cos \theta_{jkl}}{r_{jk}}$$

La quatrième dérivée partielle se déduit de la relation de fermeture :

$$\frac{\partial (\cos \tau_{ijkl})}{\partial q_i} + \frac{\partial (\cos \tau_{ijkl})}{\partial q_j} + \frac{\partial (\cos \tau_{ijkl})}{\partial q_k} + \frac{\partial (\cos \tau_{ijkl})}{\partial q_l} = 0$$

2.2.2.4 Troncature du potentiel des atomes non liés.

Une autre possibilité, pour gagner du temps de calcul, consiste à fixer la portée d'interaction du potentiel entre les atomes non liés, c'est à dire, de limiter le nombre de termes dans la sommation. En effet, dans les expressions (2.14) et (2.15) de l'hamiltonien, les sommations correspondantes sont :

$$\sum_{i=1}^{2400} \sum_{j>i}^{2400} V_{LJ}^{12-6}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{nbre \ part. \ 2400} \sum_{j=1}^{2400} V_{LJ}^{12-6}(r_{ij})_{part.}$$

Dans le cas ci-dessus d'un cristal de polyéthylène avec 2400 atomes, la sommation de gauche contient 2 881 200 termes et celle de droite 2400 fois le nombre de particules incidentes. Il semble donc évident de limiter ces sommes (au moins celle de gauche). La procédure est la suivante : après une certaine distance r_c , appelée distance de coupure ou *cut-off*, on considère que le potentiel n'a plus d'action sur les atomes [RAP95] :

$$\begin{aligned} V_{nl} &= V_{LJ}^{12-6}(r_{ij}) \quad , \quad 0 < r_{ij} \leq r_c \\ V_{nl} &= 0 \quad , \quad r_c < r_{ij} < \infty \end{aligned}$$

Il faut choisir cette distance limite en sachant que les propriétés physiques de la simulation ne doivent pas être affectées. Cependant, dans la littérature, cette distance est très variable et elle oscille entre 1 et 5 nanomètres. Elle dépend fortement de l'état dans lequel le système évolue : solide, liquide ou gaz.

Chapitre 3

Modélisation du polyéthylène.

Dans le cadre de l'étude théorique demandée par le groupe *GIAT Industries* de Bourges, concernant l'interaction d'un plasma avec une paroi isolante, il a été nécessaire de développer un modèle moléculaire d'isolant. Le matériau polymère le plus utilisé pour ce type d'étude étant le polyéthylène, $(CH_2)_n$, d'où son choix pour ce travail. Des calculs de thermodynamique et des considérations de rendements [BRU00] ont permis de montrer que d'autres matériaux sont à envisager, comme le polyoxyméthylène, POM ou delrin $(CH_2O)_n$, ou le polytétrafluoroéthylène, plus connu sous le nom de teflon $(CF_2)_n$. A l'avenir, il est évident que ces polymères pourront être ajoutés au modèle.

Une première analyse de la structure du polyéthylène a abouti à un modèle simplifié de ce polymère. En effet, cette macromolécule linéaire et plane, est assimilée à une succession de groupements CH_2 dont la masse molaire est 14g. Par la suite, l'évolution du modèle a permis d'inclure tous les atomes de la molécule : les atomes de carbone et d'hydrogène.

Ces deux concepts présentent des avantages et des inconvénients. Dans le premier cas, il est possible de réaliser des simulations avec un assez grand volume d'interaction. En effet, le nombre d'atomes nécessaire à la simulation est moins important que dans le cas du modèle plus évolué, car un élément équivalent à un atome suffit pour représenter un groupement CH_2 (gain de temps de calcul non négligeable). Par contre, le second modèle, plus précis, permet de mieux cibler l'interaction et de mieux comprendre la formation des produits de décomposition issus de l'ablation du polymère.

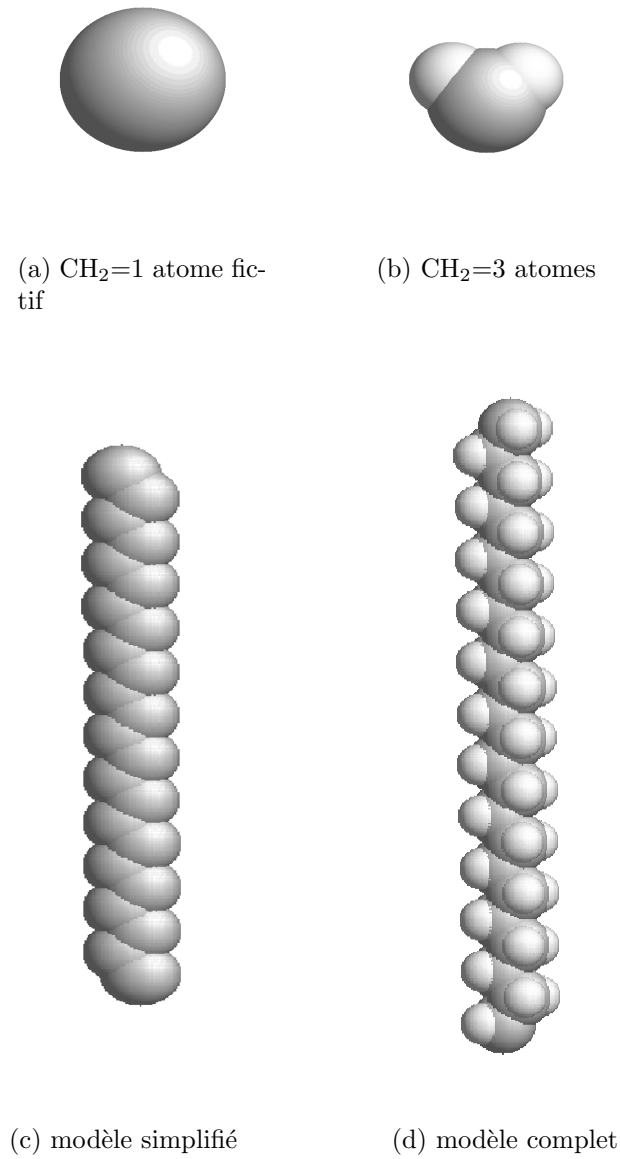


FIG. 3.1 – Représentation graphique d'une chaîne de polyéthylène et des atomes qui la constitue pour chaque modèle.

Ce chapitre est consacré à la description de ces deux modèles du polyéthylène. Le polymère étant considéré comme parfait, à l'échelle microscopique, l'arrangement spatial et les paramètres de maille du cristal seront exposés. L'évolution temporelle des variables internes sera également étudiée, comme les distances et les angles d'équilibre, et aussi certaines variables physiques comme la masse volumique et la température.

3.1 Modélisation simplifiée à partir de groupements CH_2 .

Le premier modèle moléculaire de polyéthylène a été développé afin de comprendre le comportement de ce polymère face à diverses perturbations (collisions, chauffage...). Ce modèle simplifié, consiste à assimiler les groupements CH_2 du polyéthylène à des atomes fictifs de masse molaire 14g. A l'échelle atomique, le cristal de polyéthylène est considéré comme parfait, il se présente sous une forme orthorhombique, avec pour paramètres de maille : $a = 0,74$ nm, $b = 0,49$ nm et $c = 0,26$ nm. La maille élémentaire et la structure du cristal sont représentées dans les figures 3.2 (a) et 3.2 (b).

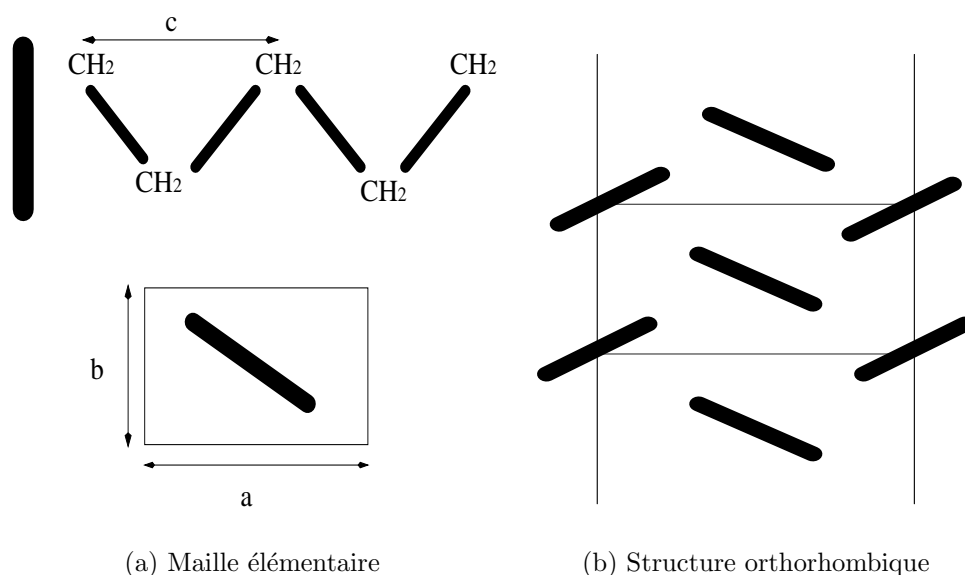


FIG. 3.2 – Représentation graphique de la maille élémentaire et de la forme orthorhombique du cristal de polyéthylène.

Sur la vue de dessus du cristal, représentée sur le schéma de droite, les chaînes de polyéthylène sont disposées suivant deux orientations possibles. Ainsi, une *rangée* de chaînes parallèles succède à une autre *rangée* de chaînes dont l'orientation a changé. L'angle interne entre ces deux orientations est de 67° . Une représentation graphique d'une chaîne est donnée sur la figure 3.1(c).

Pour un cristal contenant 72 chaînes de 100 groupements, l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned}
H_{cristal} = & \sum_{i=1}^{72} \left[\sum_{j=1}^{100} \frac{(p_{x_j}^2 + p_{y_j}^2 + p_{z_j}^2)_{CH_2}}{2M_{CH_2}} + \sum_{j=1}^{99} V_2(r_{j,j+1})_i \right. \\
& \left. + \sum_{j=1}^{98} V_3(\theta_{j,j+1,j+2})_i + \sum_{j=1}^{97} V_4(\tau_{j,j+1,j+2,j+3})_i \right] + \sum_{i=1}^{7200} \sum_{j, |j-i| > 4}^{7200} V_{LJ}^{12-6}(r_{ij})
\end{aligned} \tag{3.1}$$

La portée des différents potentiels d'interaction est explicitée sur la figure 3.3, et les différents paramètres sont exposés dans le tableau 3.1.

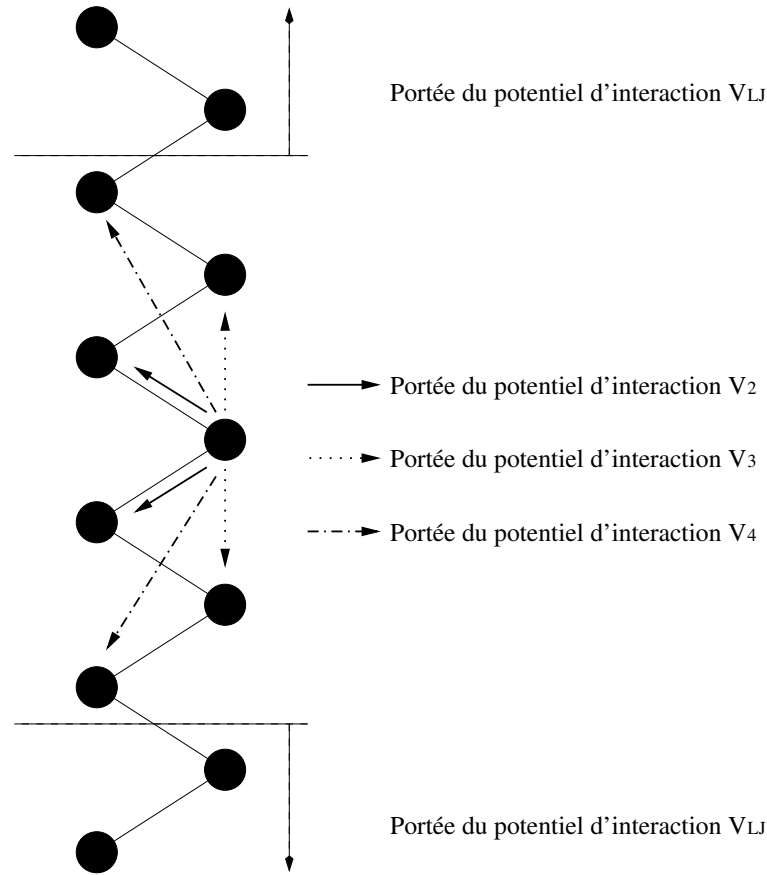


FIG. 3.3 – Représentation graphique de la portée des potentiels d'interaction utilisés en dynamique moléculaire.

Type de potentiel	Paramètres
$V_2(r_{ij})$ [cf sec.2.1.1]	$D = 334,720 \text{ kJ/mole}$ $\gamma = 19,9 \text{ nm}^{-1}$ $r_e = 0,153 \text{ nm}$
$V_3(\theta_{ijk})$ [cf sec.2.1.2]	$K = 130,220 \text{ kJ/mole}$ $\theta_0 = 112,0^\circ$
$V_4(\tau_{ijkl})$ [cf sec.2.1.3]	$A = 18,422 \text{ kJ/mole}$ $B = 26,796 \text{ kJ/mole}$
$V_{LJ}^{12-6}(r_{ij})$ [cf sec.2.1.4]	$\epsilon = 477,0 \text{ J/mole}$ $\sigma = 0,398 \text{ nm}$

TAB. 3.1 – Liste des paramètres du modèle simplifié.

Pour les variables de position, le calcul des conditions initiales consiste à placer chaque groupement CH_2 de façon à minimiser chaque potentiel. Ainsi, la distance entre deux groupements consécutifs est égale à la distance d'équilibre définie dans le potentiel de Morse, et dans les cas du potentiel $V_3(\theta_{ijk})$ l'angle formé par trois atomes consécutifs doit être égal à θ_0 . Pour les autres variables canoniques, le calcul des conditions initiales fait intervenir deux conditions. Tout d'abord, il faut que la vitesse du centre d'inertie du système soit nulle. Ensuite, comme le système possède un grand nombre de degrés de liberté (trois par groupement), il est possible de calculer la température à partir d'une distribution de Boltzmann. Il faut donc faire un tirage aléatoire qui satisfasse ces deux conditions :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^N \vec{P}_i = \vec{0} \\ \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i} = \frac{3}{2} N k_B T \end{array} \right. \quad (3.2)$$

où N représente le nombre total de groupements dans le système, \vec{P}_i et M_i représentent respectivement la quantité de mouvement et la masse d'un groupement et k_B est la constante de Boltzmann.

Finalement, au temps $t = 0$ ps, l'énergie totale du système est purement cinétique.

La température de liquéfaction du polyéthylène étant de 410 K environ [POL], la température initiale du système, au temps $t = 0$ ps, est généralement choisie à 400 K. D'autre part, afin de simuler un cristal de di-

mensions infinies, les extrémités des chaînes de polymère sont fixées à des atomes fictifs de masse infinie (aucun mouvement ne leur est permis). En dynamique moléculaire, cette technique s'appelle le *nanospring* [GRAY94]. La distance de coupure, r_c , qui limite la portée du potentiel d'interaction des atomes non liés (Lennard-Jones) est fixée à 2 nm.

Finalement, afin de valider le modèle numérique, une simulation de dix picosecondes (ps), avec un pas d'intégration de deux femtosecondes (fs), a été réalisée avec un cristal de $72 * 100 = 7200$ groupements. Ainsi, la représentation graphique du cristal de polyéthylène, après 10 ps de simulation, donnée sur la figure 3.4 montre que la structure du cristal a été conservée tout au long de la simulation.

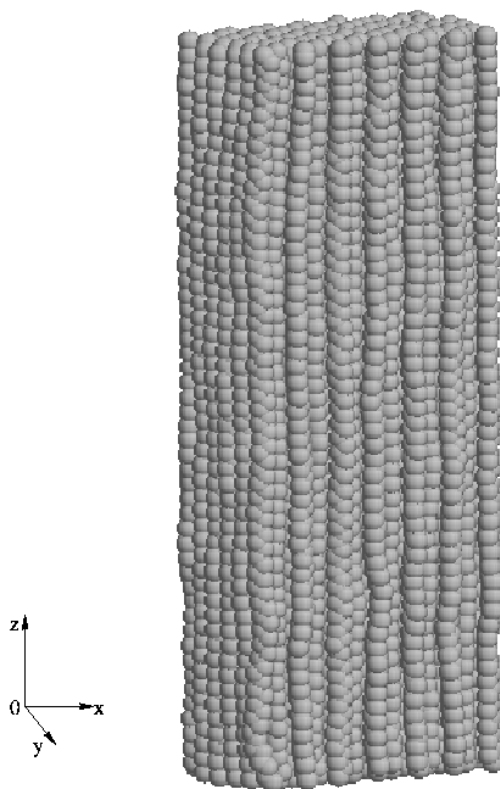


FIG. 3.4 – Représentation graphique du polymère au temps $t = 10$ ps.

La figure 3.5 représente la distribution de l'énergie dans le polymère. A partir de ce modèle, une picoseconde est nécessaire au cristal pour atteindre l'équilibre. En effet, à partir de cet instant, l'énergie totale (courbe Ht) est constante et elle varie très peu en fonction du temps. Ce résultat important découle directement du caractère symplétique de la méthode d'intégration.

La figure 3.6 confirme cette remarque, puisqu'à partir d'une picoseconde, et jusqu'à la fin de la simulation, la température du polymère peut être considérée comme constante puisqu'elle varie de 2 K à 3 K seulement autour d'une température moyenne de 217 K environ.

De plus, afin de vérifier s'il n'y a pas d'accumulation d'énergie dans le cristal, ce qui se traduirait par des zones où la température serait plus importante que dans le reste du polymère, il est possible de réaliser des profils de température. Pour cela, le cristal est découpé en tranches, d'épaisseur constante, suivant une direction privilégiée qui est généralement l'axe des z (hauteur). Finalement, les figures 3.7 et 3.8 montrent respectivement les profils de température du cristal, selon l'axe des z , aux temps $t = 1$ ps et $t = 10$ ps. Sur ces figures, le calcul par régression linéaire de la température moyenne montre que celle-ci est bien constante tout au long du cristal.

De la même manière, il est possible de calculer des profils de masse volumique pour constater des accumulations de matière éventuelles dans le polymère. Les figures 3.9 et 3.10 représentent la masse volumique en fonction de la hauteur z du cristal, celles-ci sont constantes et ont une valeur égale à 1 g/cm^3 ce qui correspond aux résultats donnés par d'autres auteurs (voir par exemple [POL]).

Finalement, pour valider le modèle, il est aussi utile d'étudier l'évolution temporelle des variables internes : r_{ij} , θ_{ijk} et τ_{ijkl} . Ainsi, sur la figure 3.11, la distribution des distances entre deux groupements consécutifs, au temps $t = 10$ ps, donne un pic centré sur la distance d'équilibre r_e d'une liaison chimique entre deux groupements. De même, sur la figure 3.12, qui représente la distribution des angles entre trois et quatre groupements consécutifs, au temps $t = 10$ ps, les pics sont aussi centrés sur les valeurs d'équilibre des potentiels respectifs, avec cependant une distribution un peu plus large que dans le cas précédent. Compte tenu de ces résultats, on peut dire que les propriétés intrinsèques du cristal sont conservées en fonction du temps.

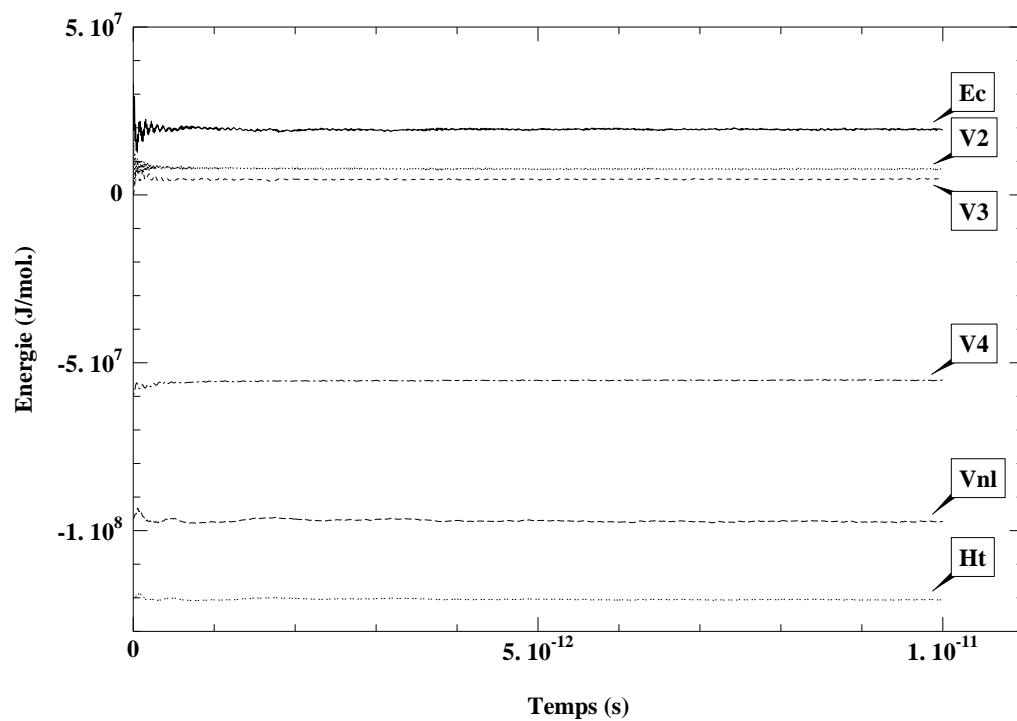


FIG. 3.5 – Distribution de l'énergie du polymère en fonction du temps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

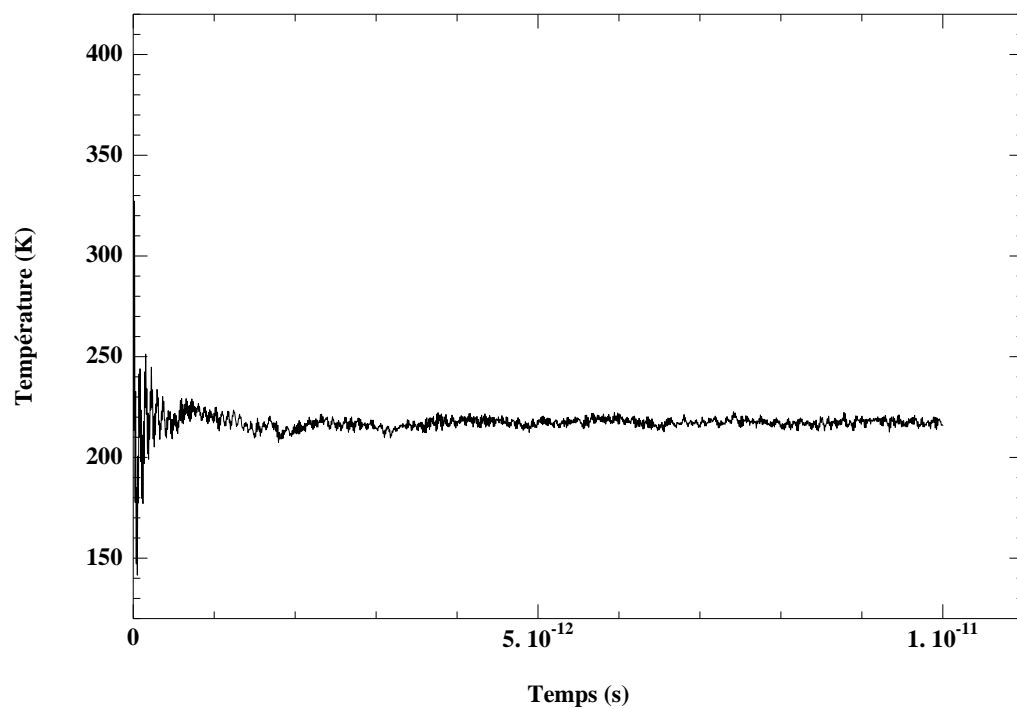


FIG. 3.6 – Température du polymère en fonction du temps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

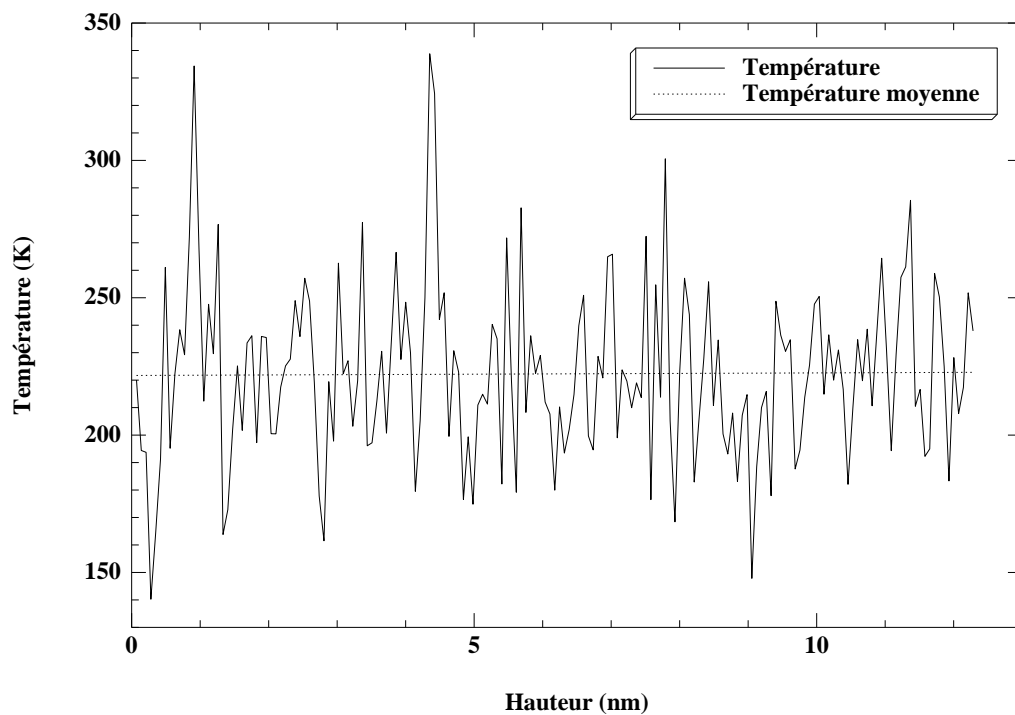


FIG. 3.7 – Profil de température du polymère au temps $t = 1$ ps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

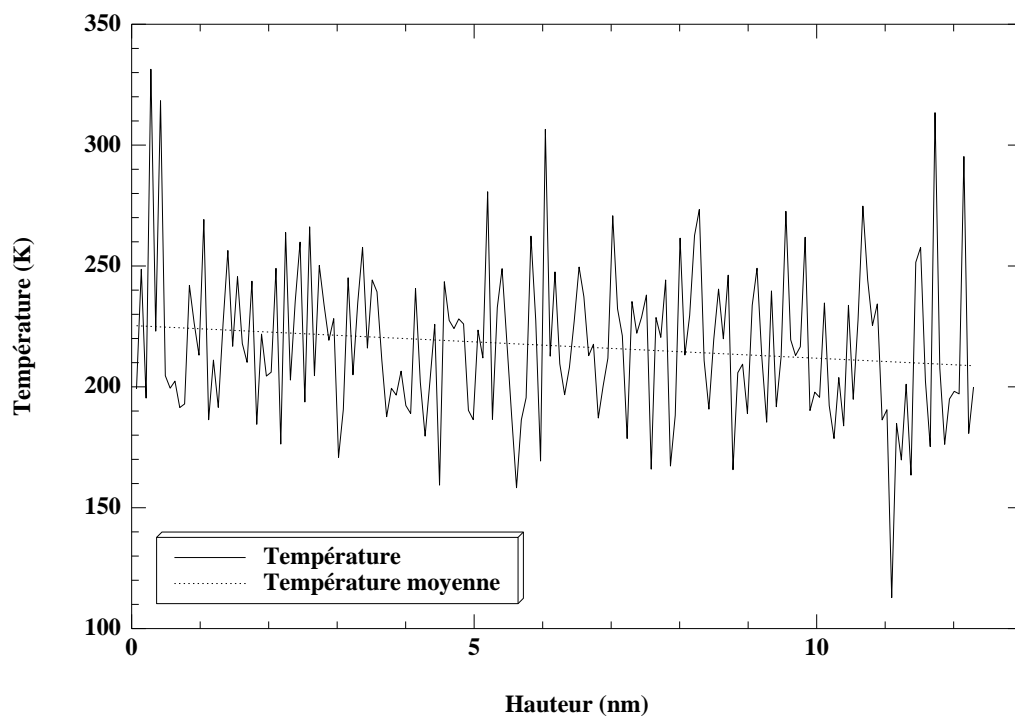


FIG. 3.8 – Profil de température du polymère au temps $t = 10$ ps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

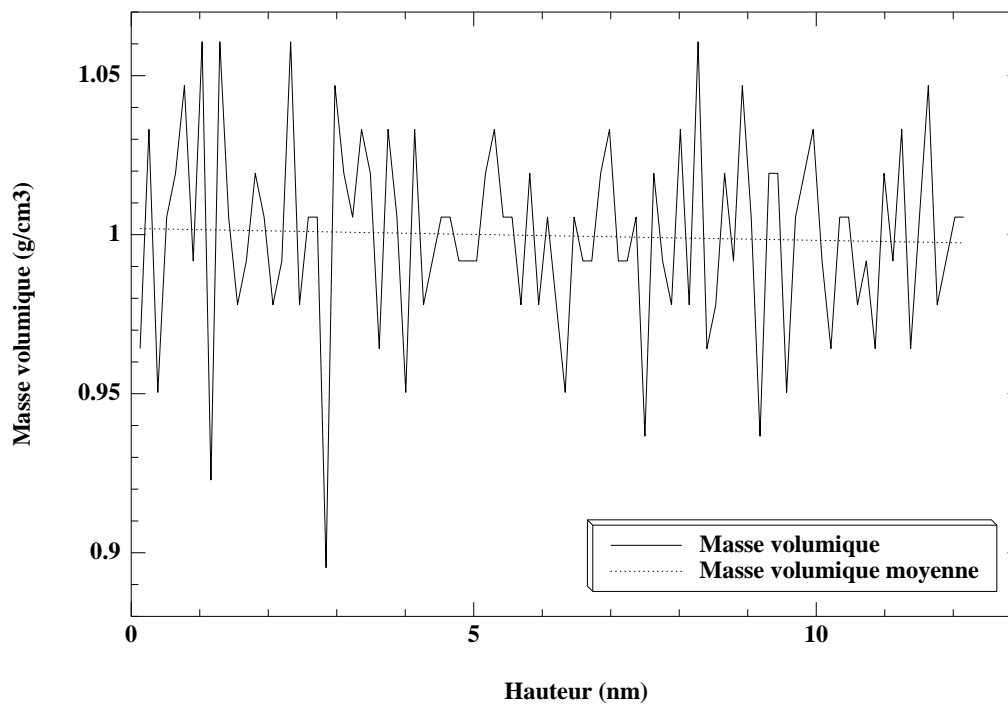


FIG. 3.9 – Profil de masse volumique du polymère au temps $t = 1$ ps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

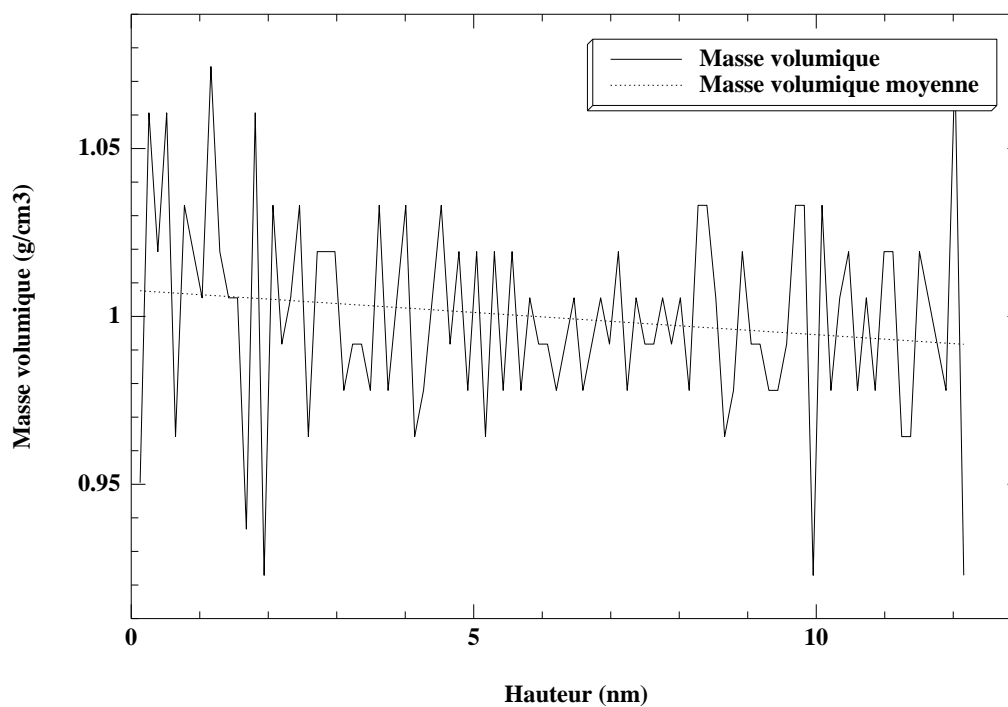


FIG. 3.10 – Profil de masse volumique du polymère au temps $t = 10$ ps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

3.1. MODÉLISATION SIMPLIFIÉE À PARTIR DE GROUPEMENTS CH_2 .61

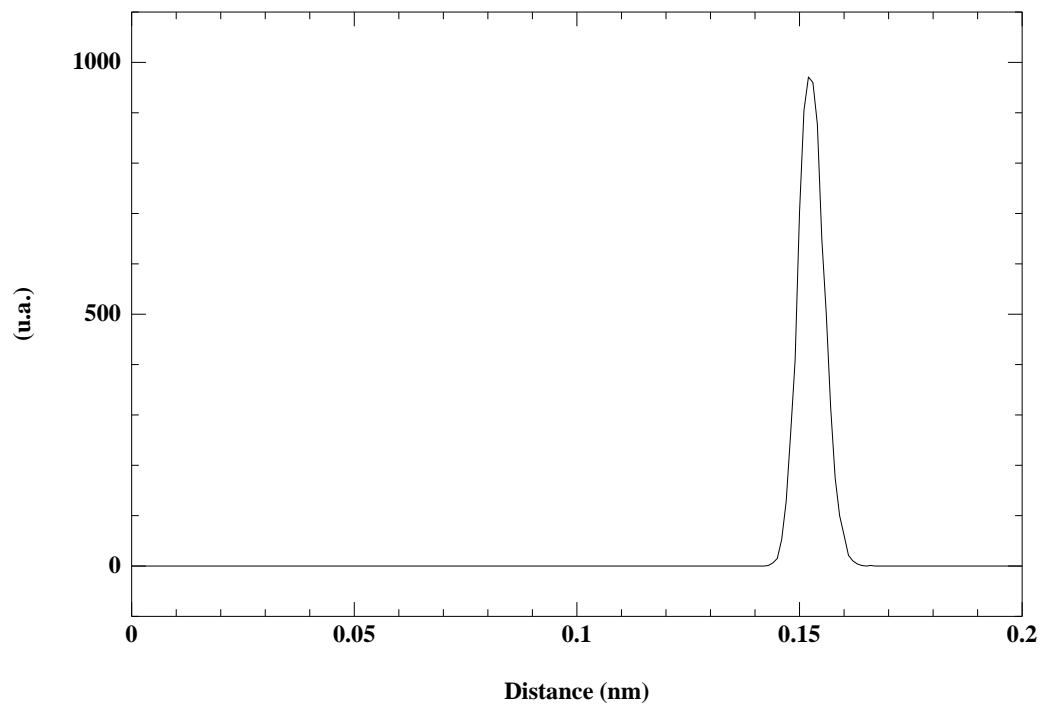


FIG. 3.11 – Distribution des distances entre deux groupements consécutifs au temps $t = 10$ ps.

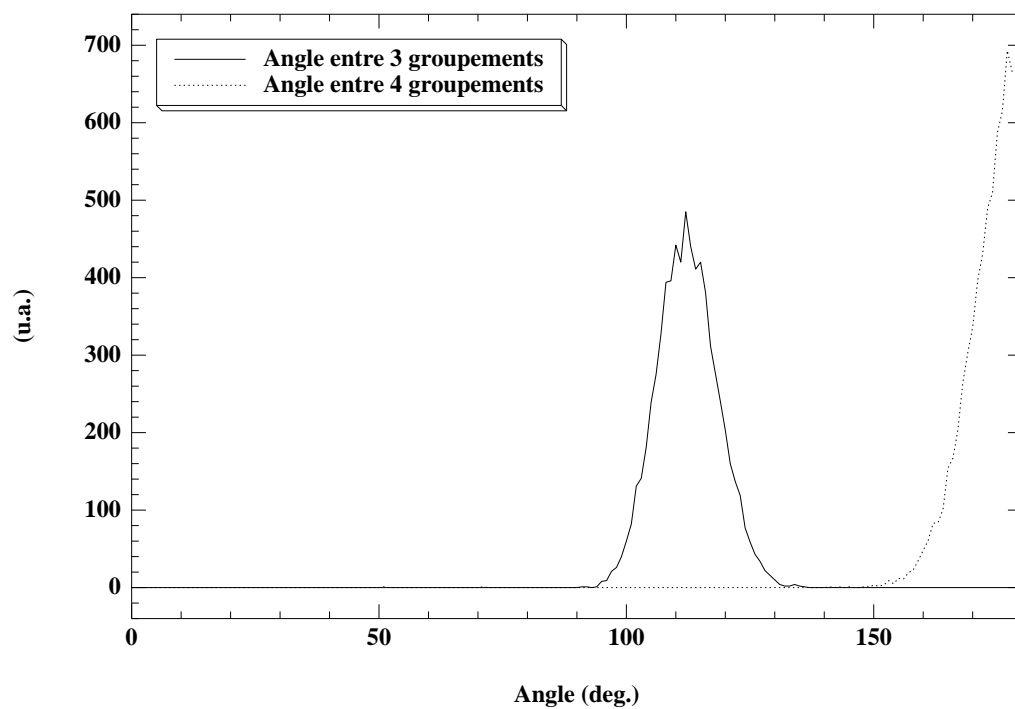


FIG. 3.12 – Distributions des différents angles au temps $t = 10$ ps.

3.2 Modélisation complète.

Dans ce modèle plus complet du polyéthylène (cf figure 3.1(d)), la structure cristalline est toujours orthorhombique et les paramètres de maille restent $a = 0,74$ nm, $b = 0,49$ nm et $c = 0,26$ nm. L'ajout d'une espèce d'atome supplémentaire (l'hydrogène), augmente le nombre d'interactions possibles. Ainsi, l'interaction entre deux atomes consécutifs se divise en deux avec les interactions C-C et C-H, et dans le cas de trois atomes consécutifs, les différentes interactions possibles sont : C-C-C, C-C-H et H-C-H. Finalement, entre quatre atomes consécutifs seule l'interaction C-C-C-C est considérée.

Pour un cristal de 28 chaînes de 150 atomes chacune, l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H_{cristal} = \sum_{i=1}^{28} \left[\sum_{j=1}^{50} \frac{(p_{x_j}^2 + p_{y_j}^2 + p_{z_j}^2)_{i,C}}{2M_C} + \sum_{j=1}^{100} \frac{(p_{x_j}^2 + p_{y_j}^2 + p_{z_j}^2)_{i,H}}{2M_H}, \right. \\
 + \sum_{j=1}^{49} [V_2(r_{j,j+1})]_{i,CC} + 2 * \sum_{j=1}^{50} [V_2(r_{j,j})]_{i,CH} \\
 + \sum_{j=1}^{48} [V_3(\theta_{j,j+1,j+2})]_{i,CCC} + 2 * \sum_{j=1}^{49} [V_3(\theta_{j,j+1,j+1})]_{i,CCH} \\
 + 2 * \sum_{j=1}^{49} [V_3(\theta_{j,j,j+1})]_{i,HCC} + \sum_{j=1}^{50} [V_3(\theta_{j,j,j})]_{i,HCH} \\
 \left. + \sum_{j=1}^{47} [V_4(\tau_{j,j+1,j+2,j+3})]_{i,CCCC} \right] \\
 + \sum_{CC} V_{LJ}^{12-6}(r_{CC}) + \sum_{CH} V_{LJ}^{12-6}(r_{CH}) + \sum_{HH} V_{LJ}^{12-6}(r_{HH})
 \end{aligned} \quad (3.3)$$

où, \sum_{CC} , \sum_{CH} , \sum_{HH} représentent, respectivement, la somme sur toutes les interactions CC, CH et HH des atomes non liés. Les paramètres des potentiels utilisés sont précisés dans le tableau 3.2.

A partir de ces paramètres, une simulation a été réalisée pendant une durée de douze picosecondes (ps) avec un pas d'intégration d'une femtoseconde (fs). Le cristal contient $28 * (3 * 50) = 4200$ atomes ce qui représente un volume de $30,7 \text{ nm}^3$ environ. Comme pour le modèle précédent, les conditions initiales, sur les variables de positions, ont été choisies pour minimiser les potentiels d'interaction en plaçant chaque atome dans sa position d'équilibre.

Type de potentiel	Paramètres
$V_2(r_{ij})$ [cf sec. 2.1.1]	$D_{CC} = 334,944 \text{ kJ/mole}$ $\gamma_{CC} = 19,4 \text{ nm}^{-1}$ $r_{eCC} = 0,153 \text{ nm}$
	$D_{CH} = 446,732 \text{ kJ/mole}$ $\gamma_{CH} = 17,5 \text{ nm}^{-1}$ $r_{eCH} = 0,109 \text{ nm}$
$V_3(\theta_{ijk})$ [cf sec. 2.1.2]	$K_{CCC} = 130,220 \text{ kJ/mole}$ $\theta_{0CCC} = 112,0^\circ$
	$K_{CCH} = 75,380 \text{ kJ/mole}$ $\theta_{0CCH} = 108,9^\circ$
	$K_{HCH} = 70,060 \text{ kJ/mole}$ $\theta_{0HCH} = 109,3^\circ$
$V_4(\tau_{ijkl})$ [cf sec. 2.1.3]	$A = 18,422 \text{ kJ/mole}$ $B = 26,796 \text{ kJ/mole}$
$V_{LJ}^{12-6}(r_{ij})$ [cf sec. 2.1.4]	$\epsilon_{CC} = 425,7 \text{ J/mole}$ $\sigma_{CC} = 0,335 \text{ nm}$
	$\epsilon_{CH} = 174,5 \text{ J/mole}$ $\sigma_{CH} = 0,308 \text{ nm}$
	$\epsilon_{HH} = 71,51 \text{ J/mole}$ $\sigma_{HH} = 0,281 \text{ nm}$

TAB. 3.2 – Liste des paramètres du modèle complet.

Comme précédemment, les vitesses sont toujours calculées à partir d'un tirage aléatoire qui permet d'annuler la vitesse du centre d'inertie du système. La température initiale du cristal est aussi de 400 K. Pour ce modèle, comme le nombre d'atomes est plus important, la distance de coupure, r_c , qui limite la portée du potentiel d'interaction des atomes non liés (Lennard-Jones) est fixée à 1,5 nm.

A partir de la figure 3.13, qui représente le polymère au temps $t = 10$ ps, il est possible de constater que le cristal de polyéthylène a gardé ses propriétés structurales (paramètres de maille...) pendant toute la durée de la simulation.

La figure 3.14 représente l'évolution temporelle de l'énergie pour chaque potentiel. Ainsi, le cristal a besoin de 2 ps environ pour atteindre son état d'équilibre, puisqu'à partir de cet instant, l'hamiltonien total est constant. Ce résultat est très important car il ne faut ni perdre ni créer d'énergie. En effet, ceci traduirait la non conservation de l'énergie totale ce qui serait en contradiction avec le principe fondamental des équations d'Hamilton et des

intégrateurs symplétiques. La figure 3.15 permet de constater la corrélation entre l'énergie cinétique représentée sur la figure 3.14 et la température du cristal, puisque celle-ci est calculée à partir de la relation :

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \sum \frac{p_C^2}{2M_C} + 2 \sum \frac{p_H^2}{2M_H}$$

où N est le nombre total d'atomes dans le cristal.

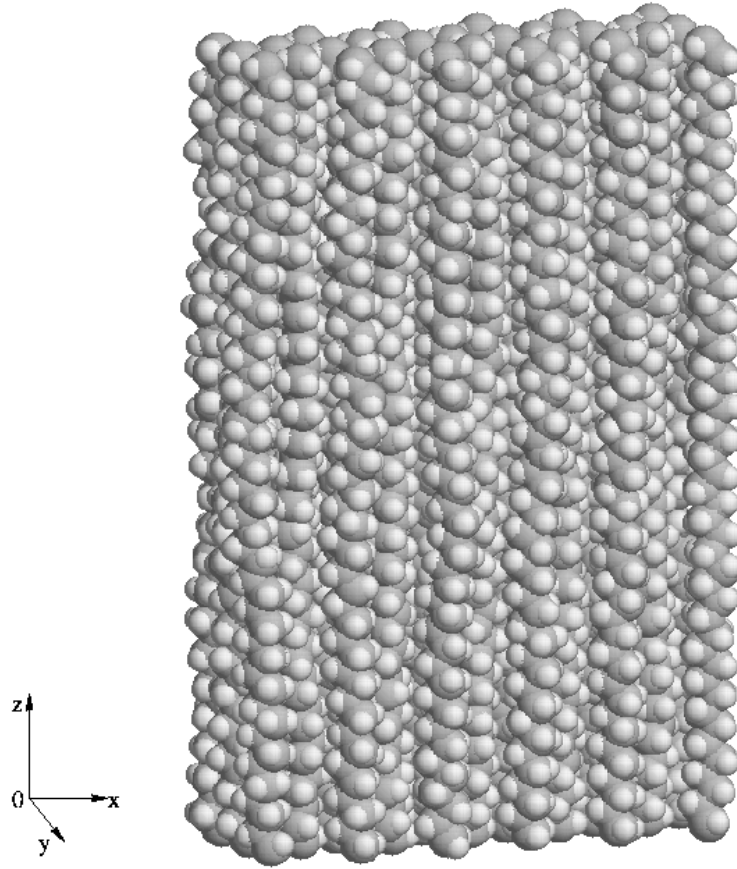


FIG. 3.13 – Représentation graphique du polyéthylène au temps $t = 10$ ps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

Finalement, à partir d'une température initiale de 400 K imposée, le polymère relaxe vers une température d'équilibre de 200 K environ. Afin de valider la simulation, il est nécessaire de vérifier qu'il n'y a pas d'accumulation d'énergie dans le cristal. Pour cela des profils de température, selon l'axe des z , aux temps $t = 1$ ps et $t = 10$ ps sont calculés, et sont représentés, respectivement, sur les figures 3.16 et 3.17. Le calcul, par régression linéaire, de la température moyenne montre bien que, en fonction du temps, la température est constante sur toute la hauteur du polymère.

De la même manière, des profils de masse volumique du cristal sont calculés aux temps $t = 1$ ps et $t = 10$ ps. Ces profils sont représentés, respectivement, sur les figures 3.18 et 3.19. Le calcul de régression donne une masse volumique moyenne $\rho = 1,03$ g/cm³ ce qui est cohérent avec la masse volumique $\rho = 1,00$ g/cm³ donnée dans la littérature [POL] pour un cristal orthorhombique.

Enfin, les figures 3.20 et 3.21 donnent respectivement les distributions des distances des liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène, et celles des différents types d'angles dans le cristal après 10 ps de simulation. Sur ces graphiques l'axe des ordonnées représente le nombre de liaisons ou d'angles pour les distances ou les angles correspondants. Ainsi, à partir du tableau 3.2 et de la figure 3.20, il est très bien vérifié que les pics sont centrés sur les distances d'équilibre des liaisons correspondantes avec une largeur à mi hauteur assez faible surtout dans le cas des liaisons CH avec $3,5 \cdot 10^{-3}$ nanomètre. Dans le cas des angles, les pics sont toujours centrés sur les valeurs d'équilibre mais cette fois-ci, la dispersion est un peu plus importante.

Finalement, sans interaction extérieure, et pour une durée de simulation assez longue, le cristal de polyéthylène garde ses caractéristiques intrinsèques, à savoir, les valeurs d'équilibre des différentes variables, et sa forme cristalline. Par conséquent, ce modèle moléculaire du polyéthylène paraît assez fiable pour réaliser des simulations.

Finalement, chaque modèle présente ses avantages et ses inconvénients. A partir du modèle simplifié, il est possible de réaliser des simulations avec un grand nombre d'atomes, ou un grand volume d'interaction, puisqu'un groupement CH₂ comprend trois atomes. Par contre, dans le cas où le cristal de polyéthylène est dégradé, c'est à dire que les chaînes sont cassées, le modèle simplifié ne donne pas assez d'informations sur la nature des produits de décomposition. Ainsi, le modèle complet répond à cette attente puisque la dynamique de tous les atomes est traitée, mais en contrepartie le volume d'interaction est moins important.

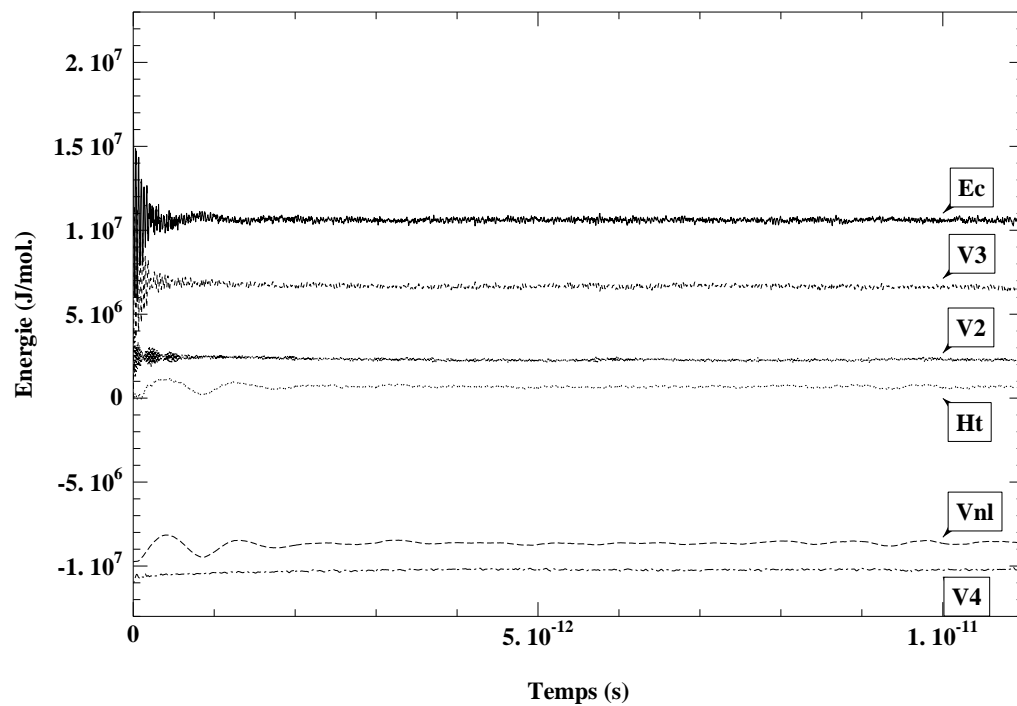


FIG. 3.14 – Distribution de l'énergie du polymère en fonction du temps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

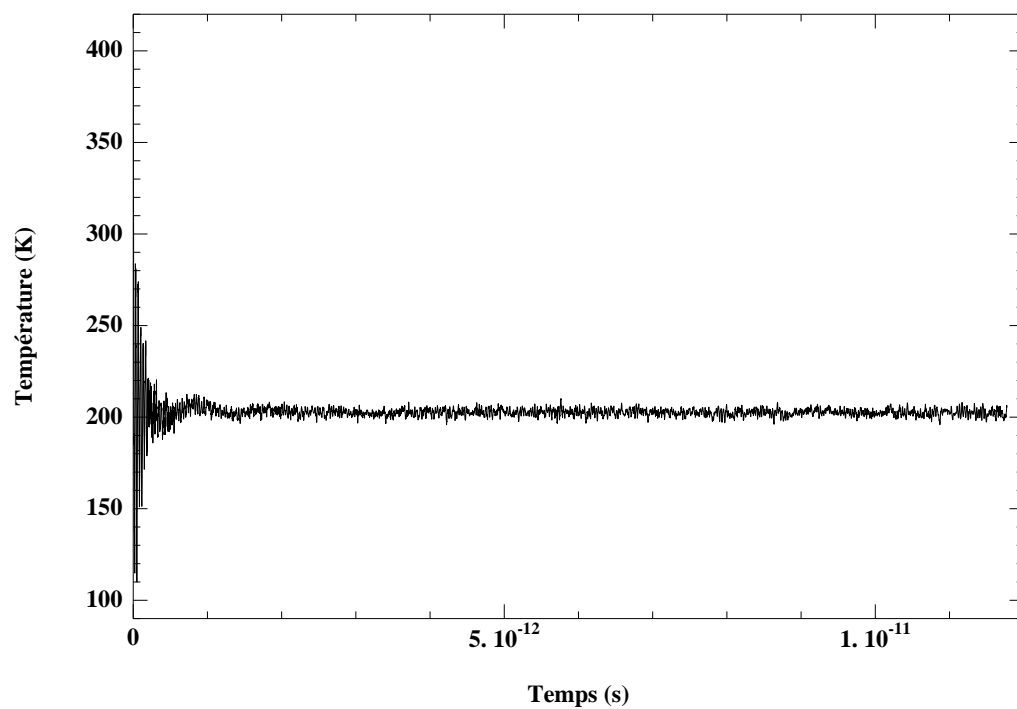


FIG. 3.15 – Température du polymère en fonction du temps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

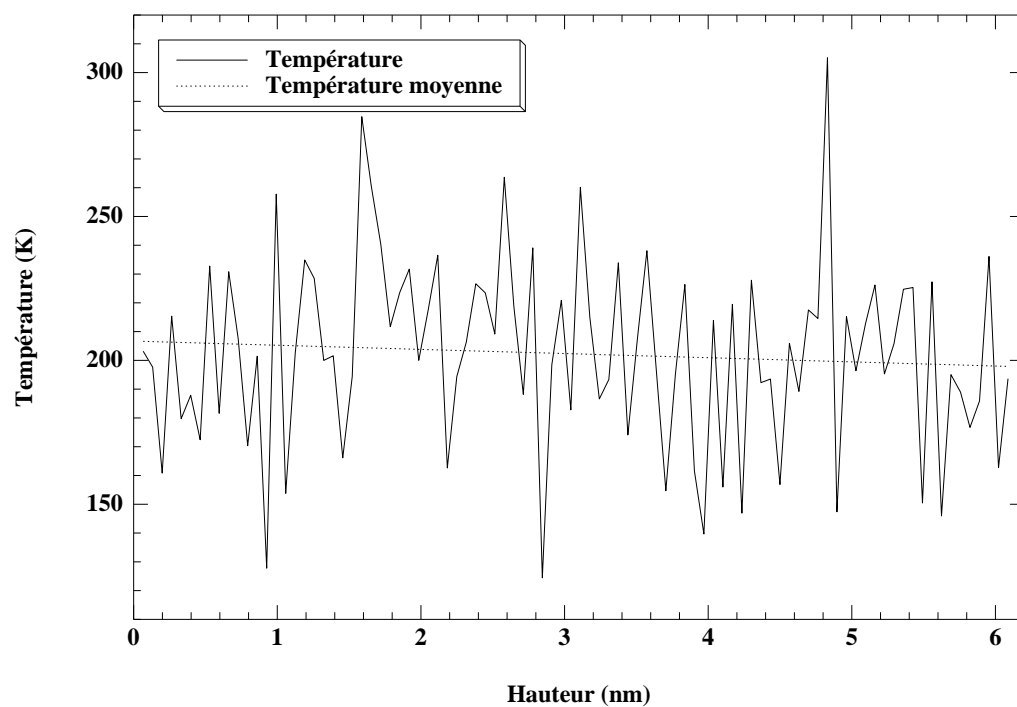


FIG. 3.16 – Profil de température du polymère au temps $t = 1$ ps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

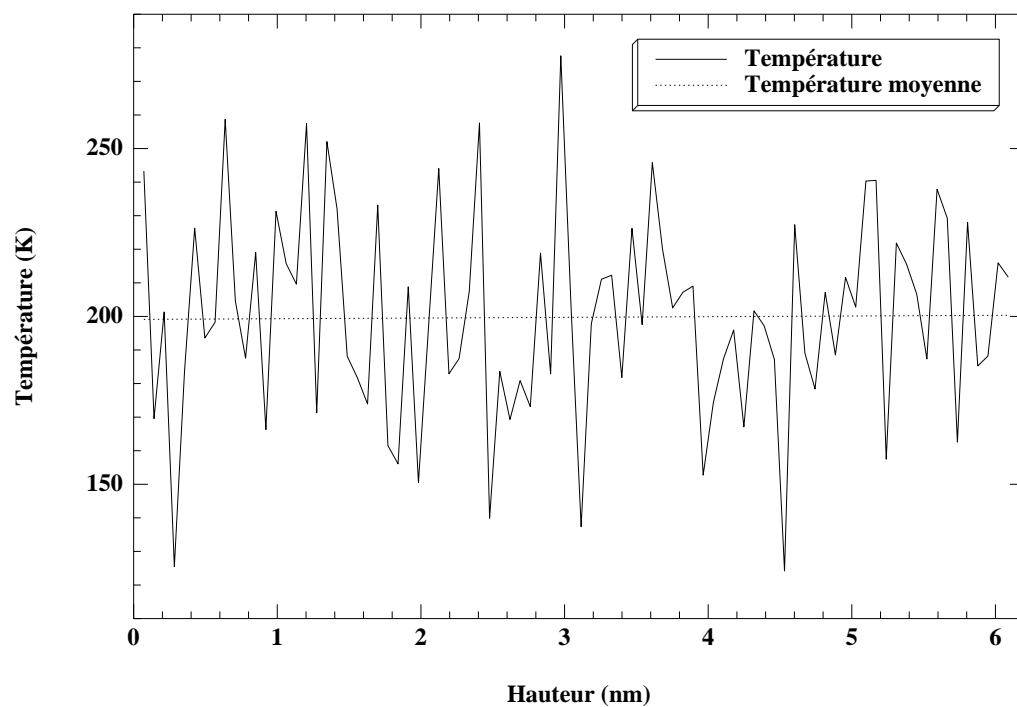


FIG. 3.17 – Profil de température du polymère au temps $t = 10$ ps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

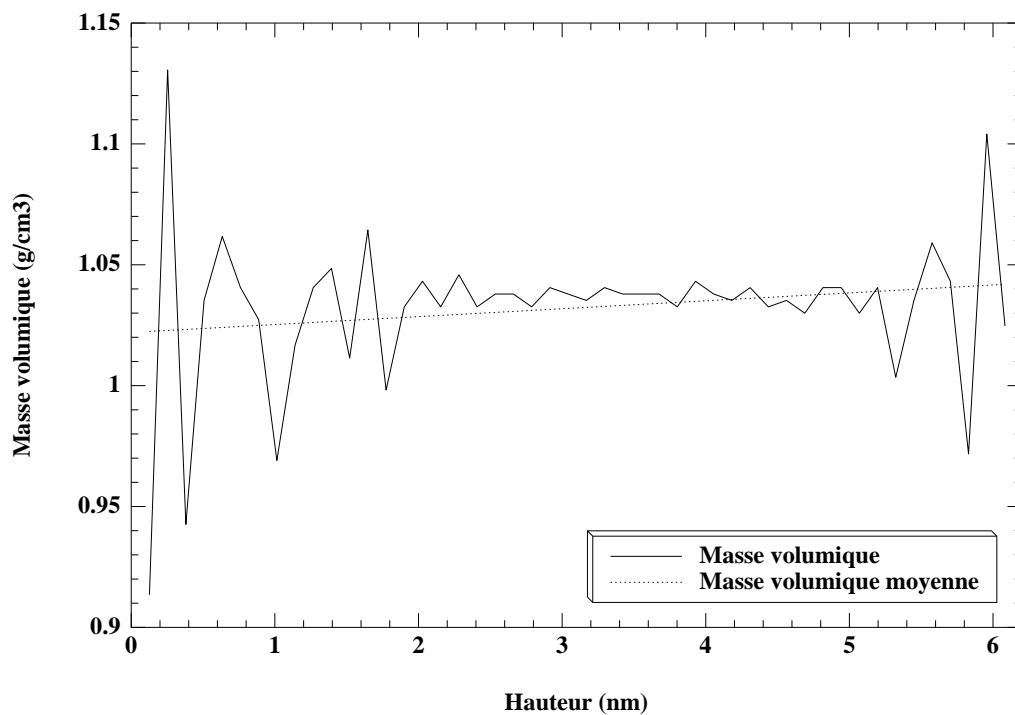


FIG. 3.18 – Profil de masse volumique du polymère au temps $t = 1$ ps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

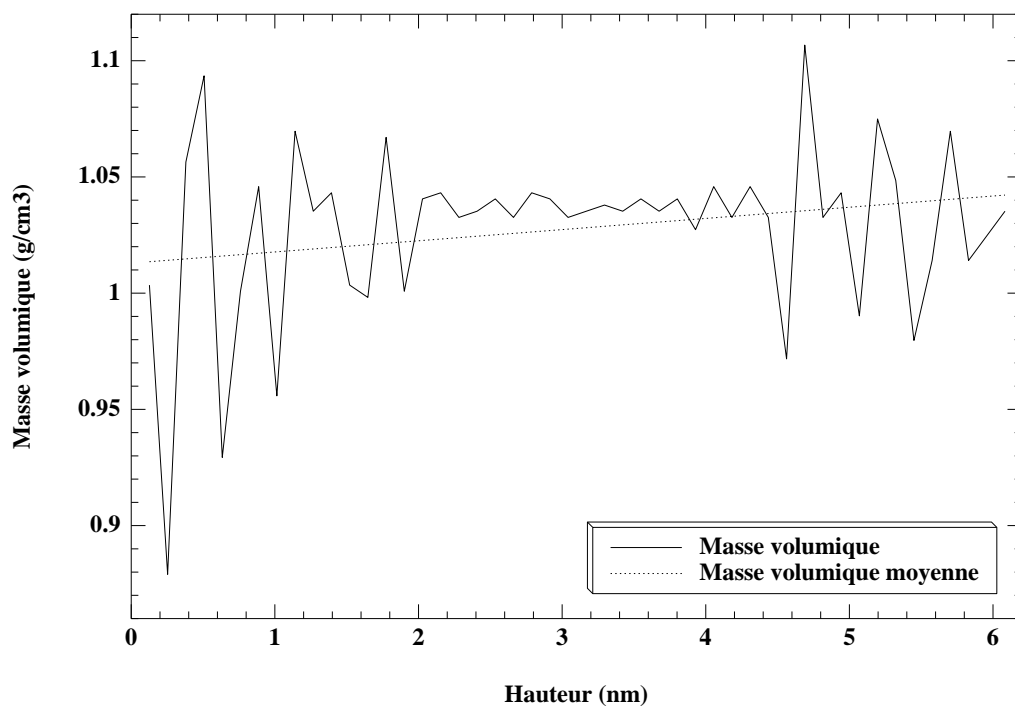


FIG. 3.19 – Profil de masse volumique du polymère au temps $t = 10$ ps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

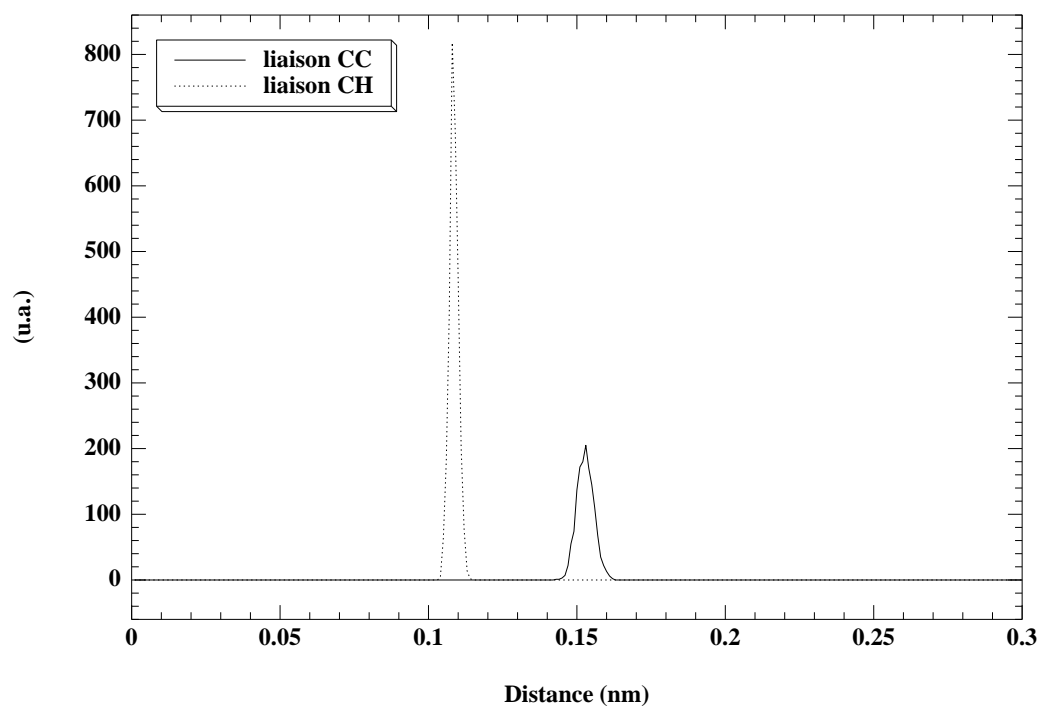


FIG. 3.20 – Distributions des longueurs des liaisons CC et CH au temps $t = 10$ ps.

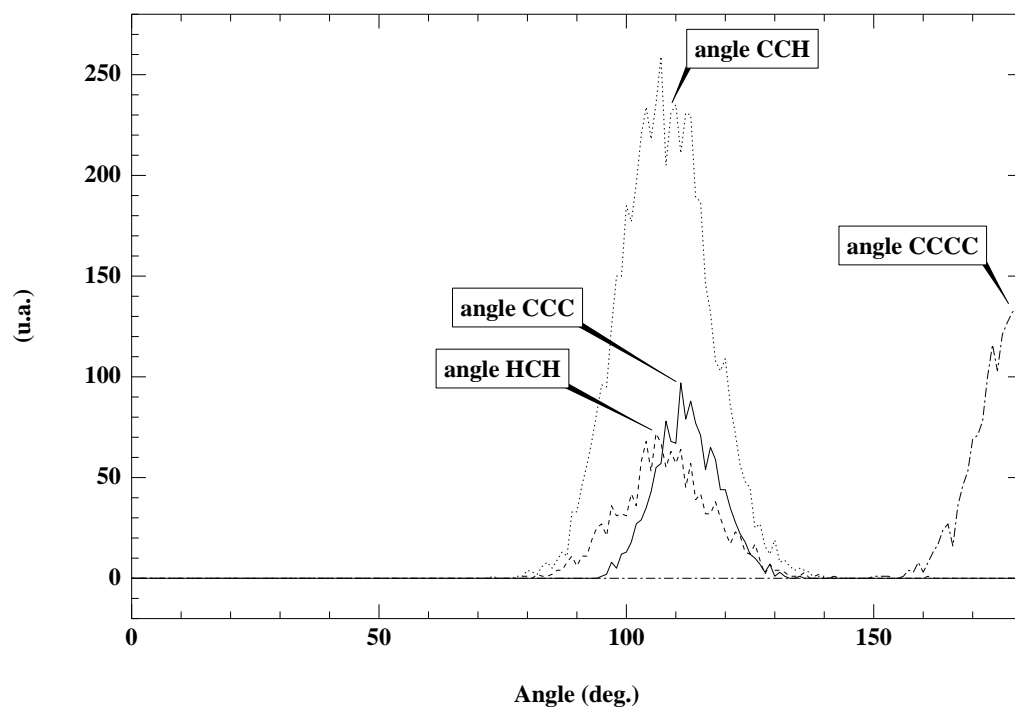


FIG. 3.21 – Distributions des différents angles au temps $t = 10$ ps.

Chapitre 4

Résultats de simulations.

4.1 Interaction azote-polyéthylène.

Cette section aborde l'étude de l'interaction d'un flux d'atomes d'azote avec le polyéthylène. Pour cette simulation, le modèle simplifié du polyéthylène est utilisé. Le cristal est formé de 72 chaînes de 100 groupements CH_2 chacune, ce qui fait un total de 7200 groupements. La température initiale du cristal est de 400 K. Dans un gaz, la molécule d'azote, N_2 , est assimilée à un atome fictif de masse molaire 28g. L'interaction entre cet atome et un groupement du polyéthylène est traitée par un potentiel de Lennard-Jones (12-6) dont les paramètres figurent dans le tableau 4.1. Ces paramètres, N_2-CH_2 , ont été obtenus à partir des paramètres N_2-N_2 et CH_4-CH_4 couplés aux règles de mixage habituelles (cf. chapitre 2). Pour simuler le flux, cinq particules d'azote vont interagir avec le PE dans un laps de temps de 5 ps, soit une particule incidente par picoseconde de simulation. On considère les atomes incidents dont la direction est perpendiculaire aux chaînes macromoléculaires. Les composantes du vecteur vitesse sont : $v_x(N_2) = v_z(N_2) = 0$ et $v_y(N_2) = v_i$. La vitesse initiale, v_i , est fixée à 8300 m/s. La durée de la simulation est de 12 ps environ, ce qui correspond à un temps de calcul de 24 jours.

Interaction	Paramètres
N_2-CH_2	$\epsilon = 850,0 \text{ J/mole}$ $\sigma = 0,3777 \text{ nm}$

TAB. 4.1 – Valeur des paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour l'interaction N_2 -polyéthylène.

Les figures 4.1 et 4.2 représentent respectivement l'énergie totale et la température du cristal en fonction du temps. Sur la figure 4.1, l'énergie totale est constante pendant toute la simulation, avec quelques fluctuations durant la première pico-seconde, qui correspond au temps nécessaire au cristal pour atteindre son équilibre thermique. L'énergie totale des atomes d'azote (H azote) diminue par palier, chaque palier correspondant à la perte d'énergie de l'atome qui interagit avec le matériau polymère. Cette énergie (purement cinétique) est directement transférée au polyéthylène, puisque à chaque palier d'énergie perdue, il correspond une augmentation du profil d'énergie H cristal du matériau polymère. Il est aussi possible de noter ce transfert d'énergie sur la figure 4.2. En effet, lorsqu'un atome entre en collision avec la paroi du cristal, la température augmente de cinq kelvins, si bien qu'à la fin de l'interaction, la température du cristal a varié de 220 K à 240 K environ. Il est donc possible de dire que l'interaction d'un flux de particules avec une paroi se traduit par un effet de chauffage de celle-ci.

L'étude de la variation de l'énergie cinétique des particules incidentes peut donner des informations sur l'efficacité du transfert d'énergie. Ainsi, il est possible de définir un coefficient de transfert d'énergie par [GEL90-1] [GEL90-2] :

$$\alpha_E = \frac{Ec_i - Ec_f}{Ec_i - Es}$$

où Ec_i et Ec_f représentent respectivement l'énergie cinétique de la particule incidente avant et après le choc, et $Es = 2k_B T_s$ est l'énergie absorbée par la paroi où T_s correspond à l'augmentation de température du cristal.

No de l'atome	Ec_i (J/mole)	Ec_f (J/mole)	T_s (K)	α_E
1	4150	491,3	5	0,90
2	4150	2070	5	0,51
3	4150	288,3	5	0,95
4	4150	1071	5	0,76
5	4150	404,1	5	0,92

TAB. 4.2 – Calcul du coefficient de transfert d'énergie à la surface.

Les résultats du calcul de ce coefficient, pour chaque particule incidente, sont exposés dans le tableau 4.2. Dans le cas des particules 1, 3 et 5 le transfert d'énergie à été très efficace avec un coefficient supérieur à 0,9 alors que pour la quatrième particule le transfert a été moindre avec $\alpha_E = 0,76$. Le cas de la particule 2 est particulier. En effet, le point d'impact des particules

incidentes sur la paroi a été tiré aléatoirement. Ainsi, pour cette particule le point d'impact se trouvait en bas du cristal, si bien que lors de l'interaction, sa trajectoire a été déviée et par conséquent elle n'a pas directement interagi avec le cristal. La figure 4.3 (c), qui représente le cristal au temps $t = 4$ ps, permet de localiser les points d'impact des atomes incidents sur la surface du polyéthylène. Dans l'ensemble, pour des vitesses initiales de 8300 m/s, le transfert d'énergie des atomes qui interagissent avec le cristal est important. Il semble donc possible, à partir d'un flux plus intense (plus de particules incidentes) ou imposé sur une durée plus longue, de causer des dégradations au cristal de polyéthylène. Ce type d'interaction a fait l'objet d'une publication dans la revue : *Journal of Chemical Physics* [DUF00]. Les figures 4.3, 4.4 et 4.5 (a)-(d) donnent une représentation graphique, respectivement aux temps $t = 3$ ps et $t = 4$ ps, $t = 5$ ps et $t = 6$ ps, $t = 7$ ps et $t = 8$ ps, de l'interaction des cinq molécules de N_2 avec la paroi de polyéthylène. Afin de bien visualiser cette interaction dans l'espace, le cristal est représenté en vue de face (selon l'axe 0y) et en vue de profil (selon l'axe 0x).

A partir de la figure 4.3 (a), où le cristal est représenté en vue de face au temps $t = 3$ ps, il est possible de constater que l'impact des deux premières particules n'a pas provoqué de déformations sensibles du cristal. La vue de profil, 4.3 (b), ne montre pas non plus d'évolution du polymère. Par contre, au temps $t = 4$ ps, la figure 4.3 (c) permet de voir que l'impact de la troisième particule a induit une légère déformation du polymère et montre ainsi que la collision a été efficace. Ceci est en bon accord avec le calcul du coefficient de transfert de cette particule puisqu'avec une valeur de $\alpha_E = 0,95$ il était le plus important. La vue de profil, figure 4.3 (d), montre aussi l'apparition d'une légère déformation à la surface du polymère.

Au temps $t = 5$ ps, la quatrième particule a déjà interagi avec le matériau polymère. Sur la figure 4.4 (a) la molécule incidente n'a pas provoqué de dégât visible à la surface. Le coefficient de transfert un peu faible pour celle-ci, $\alpha_E = 0,76$, peut expliquer ce résultat. La vue de profil, figure 4.4 (b), montre que la première particule a *rebondi* sur la surface et s'éloigne maintenant du cristal. Les figures 4.4 (c) et (d) donnent une représentation graphique du polymère au temps $t = 6$ ps. A cet instant, la dernière particule a interagi avec la paroi, et un deuxième léger gonflement du polymère se forme au lieu d'impact. Là aussi, il est réaliste de dire que la collision a été efficace, ce qui est confirmé par le coefficient de transfert de la cinquième particule qui a pour valeur $\alpha_E = 0,92$. Il est aussi important de noter que la troisième particule est piégée à la surface du cristal. La vue de profil, figure 4.4 (d), montre encore l'éloignement des particules 1 et 4 qui ont *rebondies*.

Sur les figures 4.5 (a) et (b), 4.5 (c) et (d), qui représentent, respectivement, le cristal au temps $t = 7$ ps et $t = 8$ ps, à part le gonflement du polymère provoqué par la cinquième particule qui a disparue, il n'y a aucun changement à noter. La troisième particule est toujours piégée et la cinquième reste sur la surface du matériau polymère.

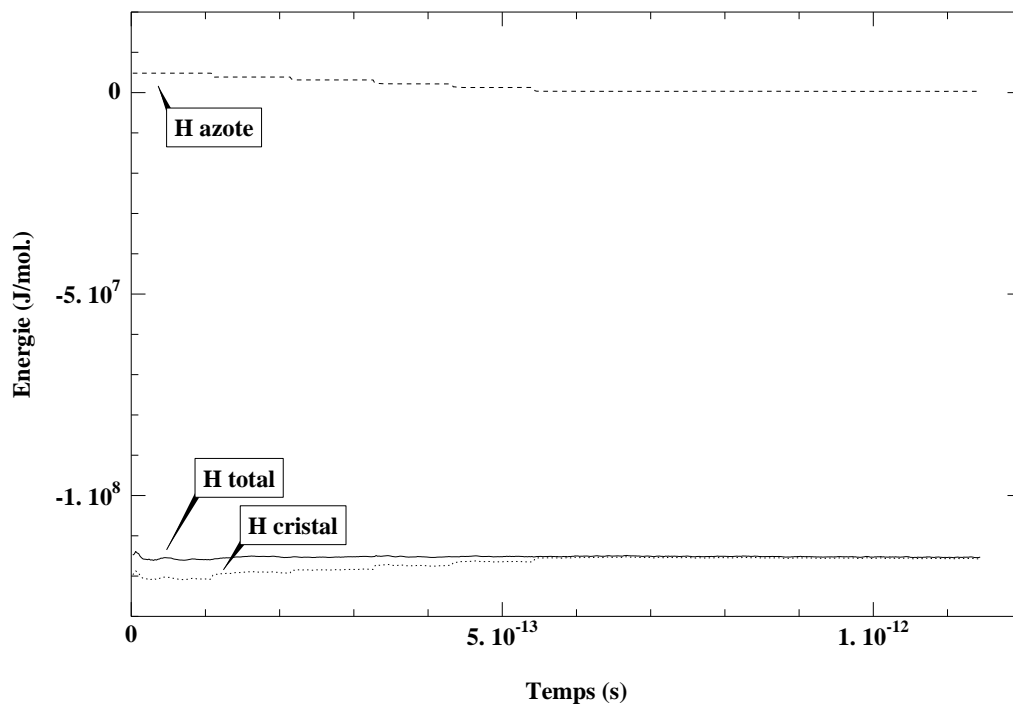


FIG. 4.1 – Distribution de l'énergie du polymère en fonction du temps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps et pour une collision de cinq particules incidentes avec la surface de polyéthylène.

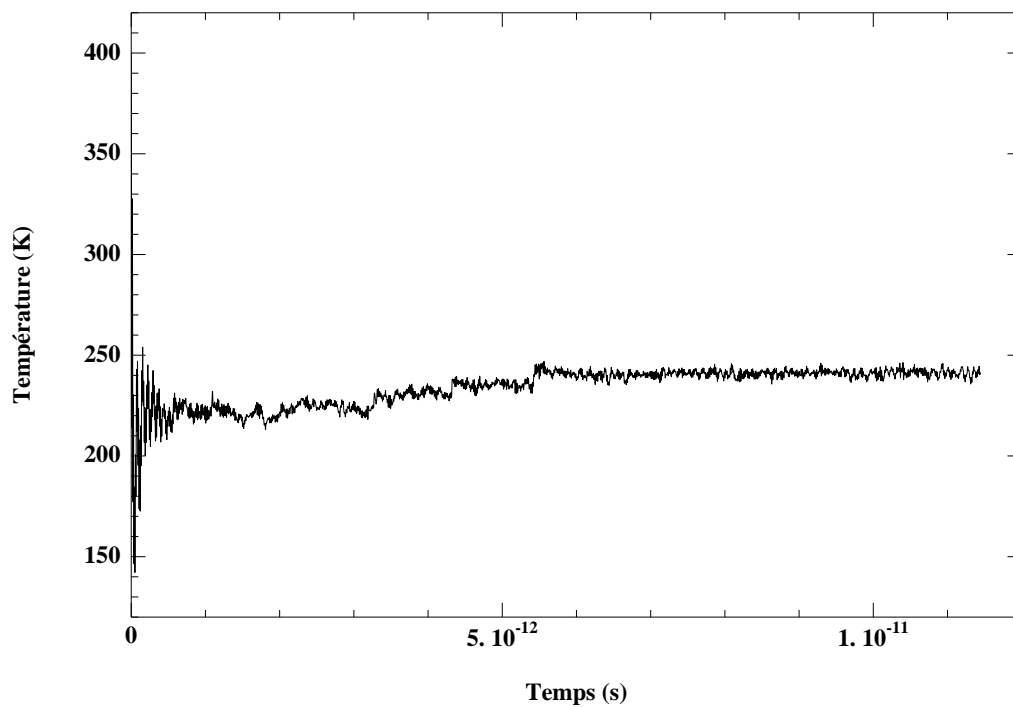


FIG. 4.2 – Température du polymère en fonction du temps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps et pour une collision de cinq particules incidentes avec la surface de polyéthylène.

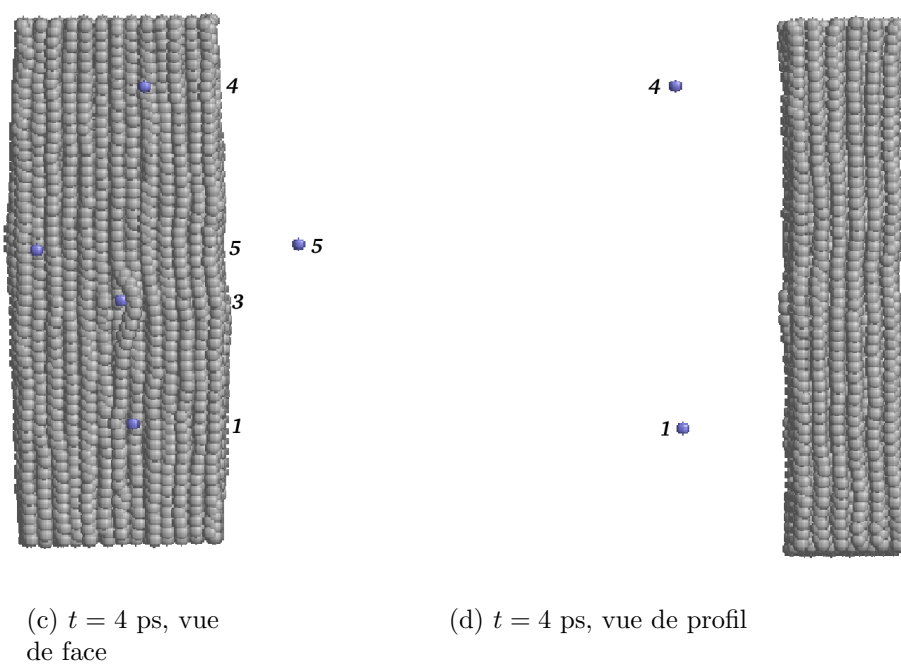
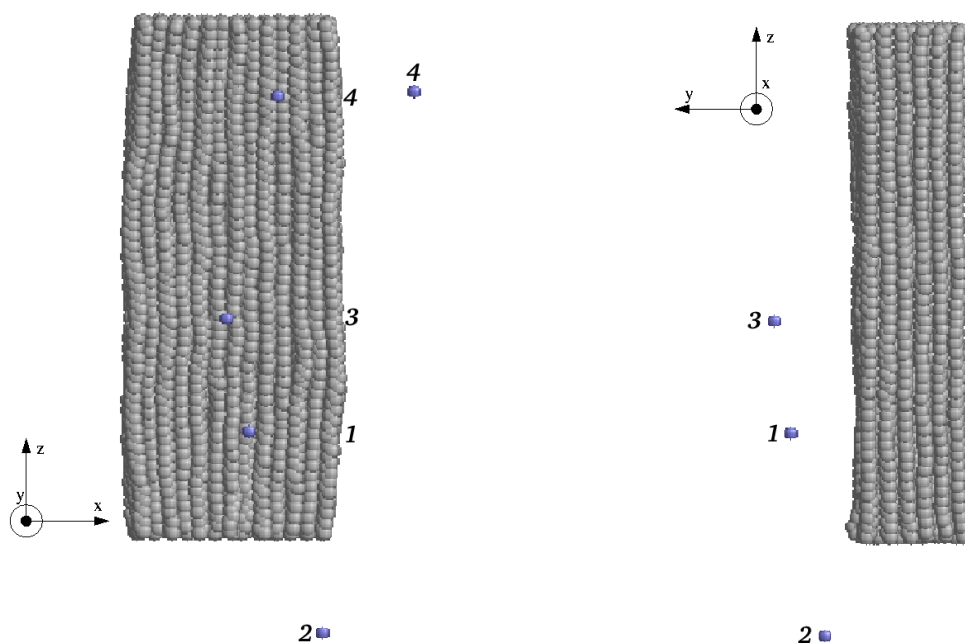
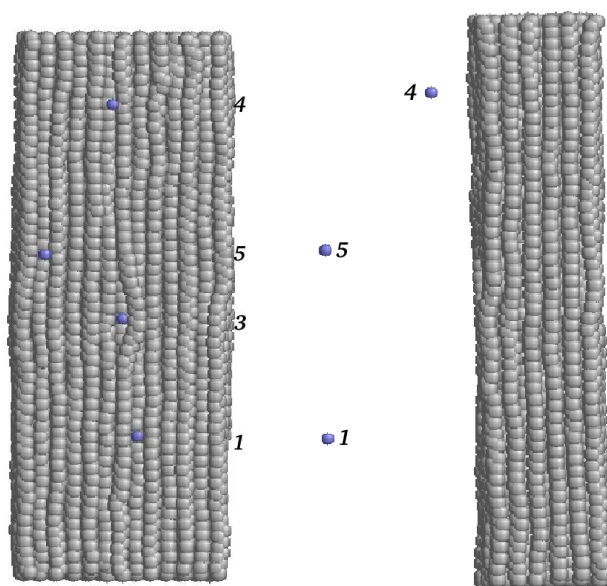
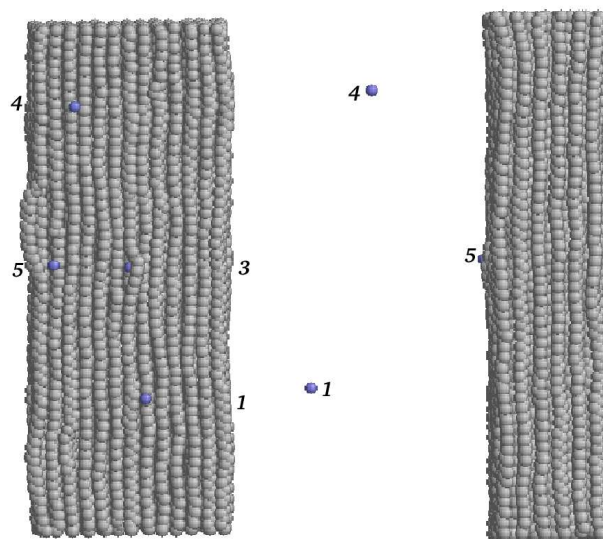


FIG. 4.3 – Représentation graphique du cristal en vue de face et de profil pour une collision de 5 molécules de N_2 , au temps $t = 3$ ps et $t = 4$ ps, avec la paroi de polyéthylène.



(a) $t = 5$ ps, vue de face

(b) $t = 5$ ps, vue de profil



(c) $t = 6$ ps, vue de face

(d) $t = 6$ ps, vue de profil

FIG. 4.4 – Représentation graphique du cristal en vue de face et de profil pour une collision de 5 molécules de N_2 , au temps $t = 5$ ps et $t = 6$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

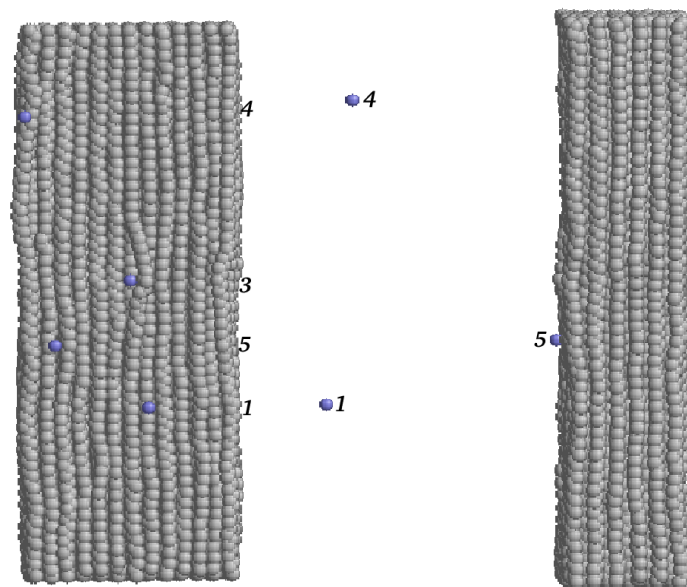
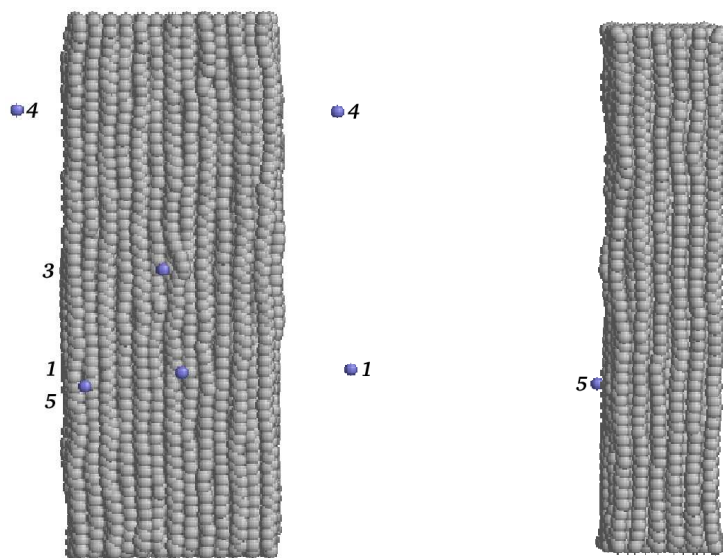
(a) $t = 7$ ps, vue de face(b) $t = 7$ ps, vue de profil(c) $t = 8$ ps, vue de face(d) $t = 8$ ps, vue de profil

FIG. 4.5 – Représentation graphique du cristal en vue de face et de profil pour une collision de 5 molécules de N_2 , au temps $t = 7$ ps et $t = 8$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

4.2 Interaction cuivre-polyéthylène.

Dans le domaine de l'interaction plasma-isolant, le dispositif expérimental habituellement utilisé, consiste à initier une décharge d'énergie électrique par un fil métallique de faible diamètre. Ce fil métallique, placé entre deux électrodes, peut être constitué de différents alliages comme le constantan par exemple mais le plus souvent il s'agit de cuivre. Il s'avère que l'utilisation de divers alliages change la nature de l'interaction et induise alors une plus ou moins grande ablation du matériau polymère. Ainsi le choix du matériau constituant le fil explosé est très important. L'ensemble électrodes-fil métallique est placé dans un tube en matière plastique creux ouvert ou fermé à ses extrémités. L'énergie électrique, stockée dans un banc capacitif, est déchargée dans le fil métallique, ce qui entraîne son échauffement par effet Joule, sa liquéfaction et son explosion. Ainsi, le cuivre éjecté interagit avec le matériau polymère.

Des travaux théoriques réalisés dans les années 80 [GRAN83] [ASP85] [TER86] [ASP87] montrent que les phénomènes physiques qui interviennent lors de l'explosion d'un fil métallique sont très discutés. P. Graneau [GRAN83] et H. Aspden [ASP85][ASP87] font intervenir les effets inductifs à partir de l'électrodynamique classique. Dans leur théorie, si la décharge de courant est suffisamment rapide et le courant assez important, alors il apparaît des forces de tension radiales au fil conducteur qui provoquent son explosion avant qu'il ait eu le temps de fondre par effet Joule. Par contre J.G. Ternan [TER86], toujours dans le cas des phénomènes rapides, privilégie plutôt l'aspect ohmique du phénomène : la liquéfaction du fil entraîne des tensions superficielles suffisantes pour induire des cassures localisées du fil. Des résultats plus récents ont montré, à partir de caméras ultra-rapide, que les forces surfaciques de tension couplées aux forces électromagnétiques, favorisent la formation de goutelettes (fusion du fil) qui seraient à l'origine de l'explosion du fil conducteur. D'autres mesures par caméra rapide [BRO99] ont montré d'une part l'allongement du fil sous l'effet de la chaleur mais surtout, d'autre part les vibrations importantes du fil avant son explosion. Finalement, R.E. Brown et al. [BRO99] expliquent le phénomène du fil explosé à partir de ces vibrations thermo-élastiques, ce modèle est fondé à partir de leurs observations sur les goutelettes qui peuvent se former avant et après l'explosion du fil.

L'étude présentée dans cette section va porter sur l'interaction des atomes de cuivre, issus du fil explosé, avec le polyéthylène. Pour cette simulation, le modèle complet du PE est utilisé avec 28 chaînes de 50 atomes de carbone soit au total $28 * 50 * 3 = 4200$ atomes, avec 9 atomes de cuivre qui vont interagir, en même temps, avec la surface du matériau polymère. La température initiale du cristal est de 300 K environ. La durée de la si-

mulation est de 10 ps avec un pas d'intégration de 1 fs, ce qui correspond à un temps de calcul de 18 jours. Les atomes de cuivre arrivent perpendiculairement à la surface du plastique : $v_x = v_z = 0$, $v_y = v_i$. La vitesse initiale des atomes de cuivre est choisie égale à $v_i(\text{cuivre}) = 5000$ m/s, ce qui correspond à une énergie de 8,16 eV environ. Dans le cas des variables de position, les points d'impact des atomes de cuivre sur la surface exposée du polymère, sont tirés aléatoirement. L'interaction des atomes de cuivre avec les atomes de carbone et d'hydrogène du polyéthylène est modélisée à partir d'un potentiel de Lennard-Jones :

$$V_{\text{cuivre-PE}}(r_i) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^6 \right]$$

où r_i représente la distance entre un atome de cuivre et n'importe quel autre atome du cristal, ϵ et σ sont des constantes données dans le tableau 4.3.

Interaction	Paramètres
cuivre-cuivre	$\epsilon = 251,21$ J/mole $\sigma = 0,246$ nm
cuivre-carbone	$\epsilon = 327,02$ J/mole $\sigma = 0,291$ nm
cuivre-hydrogène	$\epsilon = 134,03$ J/mole $\sigma = 0,264$ nm

TAB. 4.3 – Liste des paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour l'interaction cuivre-PE.

La figure 4.6 montre la distribution de l'énergie avant et après l'interaction des atomes de cuivre avec le polyéthylène. L'énergie totale (H total) est bien constante durant toute la simulation, malgré une légère variation pendant l'interaction (3,6% de l'énergie totale). Il semble, en effet, que durant cet intervalle de temps, le pas d'intégration soit trop grand, mais il reste quand même suffisamment petit pour valider la simulation. L'énergie des atomes de cuivre (H cuivre), qui au départ est purement cinétique, est pratiquement toute transférée au polyéthylène. Ainsi, l'énergie du matériau polymère (H cristal) augmente, ce qui se traduit par une augmentation de la température du cristal. Cette hausse de température est visible sur la figure 4.7. Ainsi, une fois que cette énergie est dissipée dans le cristal, il atteint une nouvelle température d'équilibre de 355 K environ.

A partir des profils de température, il est possible de caractériser et de localiser l'interaction des atomes de cuivre avec le cristal. Plus particulièrement, le calcul de ces profils selon l'axe Oy permet d'étudier la profondeur des impacts et selon l'axe Oz les différentes positions de ces derniers.

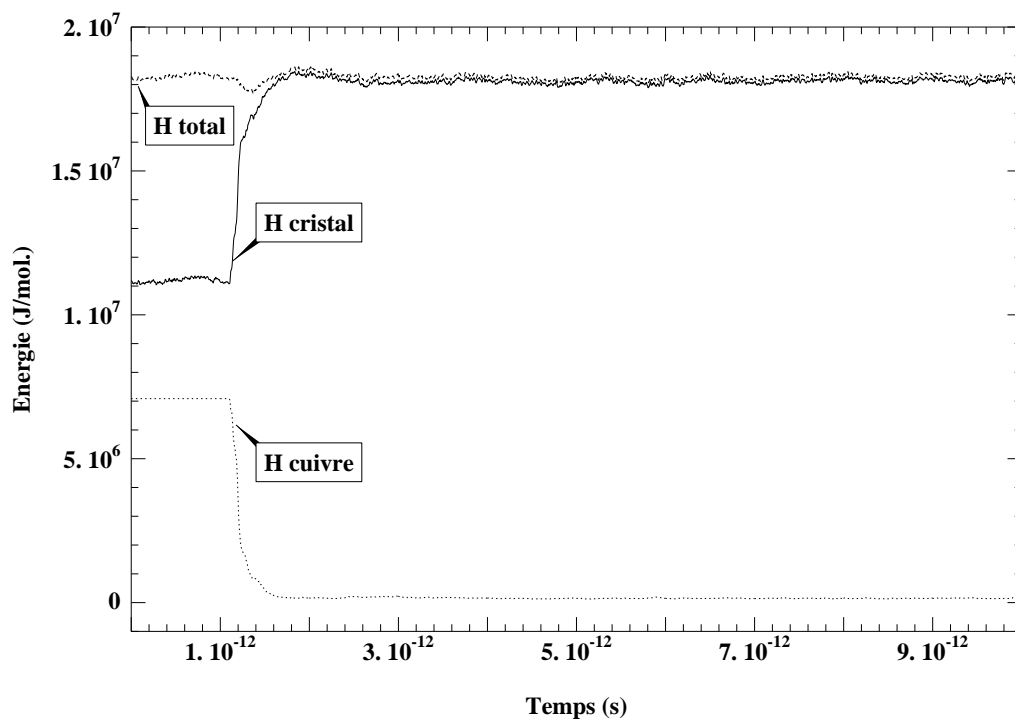


FIG. 4.6 – Distribution de l'énergie en fonction du temps pour une collision de 9 atomes de cuivre, au temps $t = 1,1$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

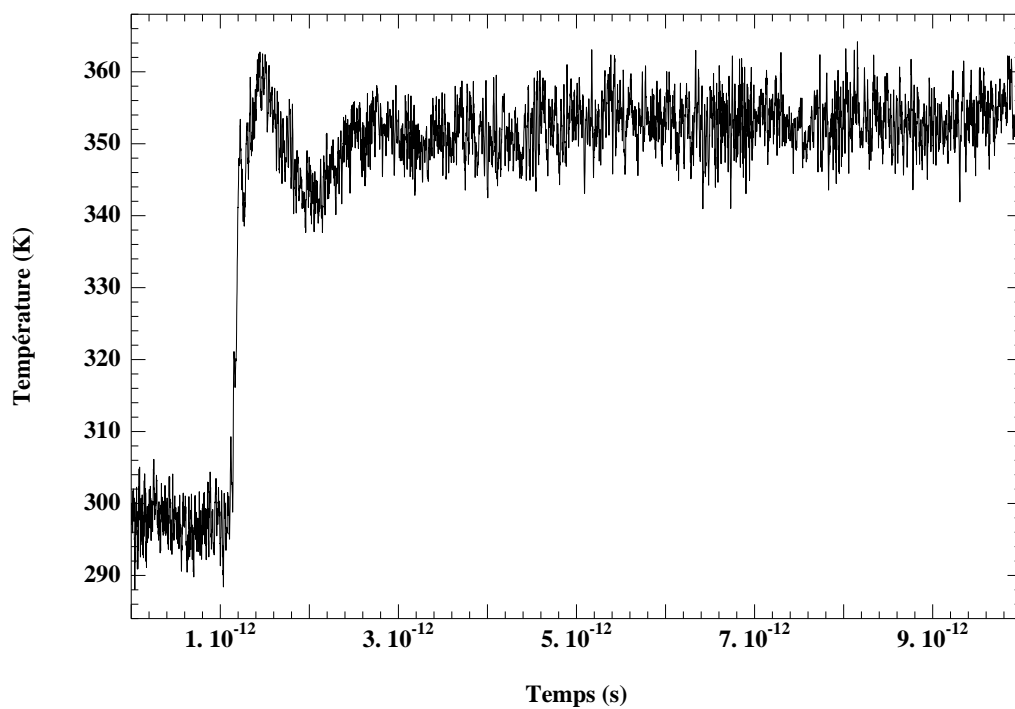


FIG. 4.7 – Température moyenne du polymère en fonction du temps pour une collision de 9 atomes de cuivre, au temps $t = 1,1$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

La méthode utilisée pour réaliser ces profils est donnée sur la page suivante à partir de la figure 4.8. De plus, les graphiques 4.9 et 4.10, qui représentent le cristal au temps $t = 0$ ps, montre les positions des atomes de cuivre, choisies aléatoirement, qui vont interagir avec le polyéthylène. Déjà, il est possible de séparer deux groupes d'atomes. Un premier groupe avec trois atomes assez espacés, situés en bas du cristal et un autre groupe avec six atomes plus regroupés et plus haut.

L'impact des atomes de cuivre avec la surface du matériau polymère a lieu après 1,1 ps de simulation. A partir de cet instant, les atomes incidents vont céder leur énergie au cristal. Ainsi, les figures 4.11 (a)-(f) donnent les profils de température du cristal selon l'axe Oy, et les figures 4.12 (a)-(f) représentent les profils de température du cristal selon l'axe Oz du temps $t = 1, 20$ ps au temps $t = 1, 25$ ps.

Sur la figure 4.11 (a), le pic de température fixe la profondeur d'interaction à 0,3 nm environ. Sur les graphes suivants, 4.11 (b)-(f), il est possible de localiser la hausse de température sur une zone située entre 0,2 et 0,4 nm à l'intérieur du cristal. La dissipation d'énergie dans le polymère, induit des pics de température relativement moins importants, qui évoluent de 3000 K (à $t = 1, 21$ ps) à 2000 K (à $t = 1, 23$ ps) et enfin à 1000 K (à $t = 1, 25$ ps), mais ils sont plus nombreux et plus dispersés.

Dans le cas des profils de température selon l'axe Oz, il se dessine clairement deux *zones chaudes* qui correspondent aux deux groupes d'atomes définis précédemment. Sur la figure 4.12 (b), à une hauteur de 1 nm environ, le premier pic de température de 680 K permet de localiser le groupe de trois atomes, et le deuxième pic de 1200 K à une hauteur 5,5 nm situe l'autre groupe de six atomes. Il apparaît nettement sur la figure 4.12 (c) que l'interaction des trois atomes de cuivre avec le cristal est moins importante que celle des six autres atomes. Ceci peut s'expliquer par une densité locale d'énergie moins grande à cause du nombre restreint d'atomes : trois au lieu de six. Cependant, dans les deux cas, l'apport d'énergie n'est pas suffisant pour casser des liaisons chimiques au sein du polymère. Enfin, la figure 4.12 (f) montre qu'au temps $t = 1, 25$ ps l'énergie commence à être dissipée efficacement dans le cristal avec un *élargissement* des zones chaudes accompagné de la baisse des pics de température en dessous des 800 K.

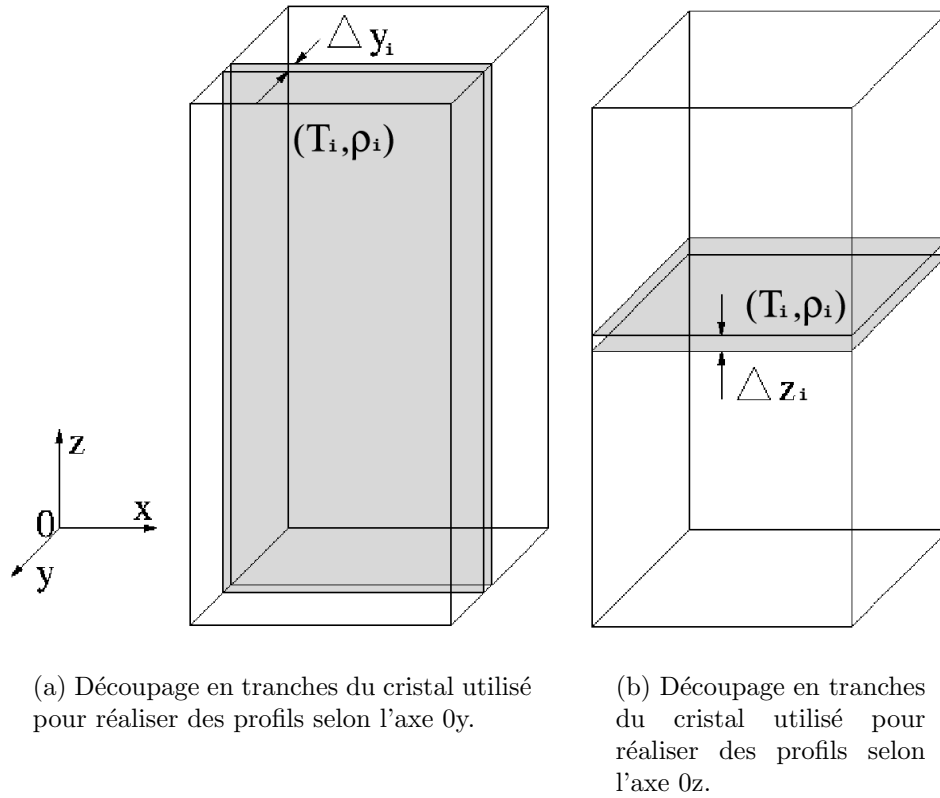


FIG. 4.8 – Représentation graphique de la méthode utilisée pour effectuer les profils de température ou de masse volumique.

Pour réaliser, par exemple, un profil de température selon l'axe Oy du cristal (figure 4.8 (a)), celui-ci est découpé en plusieurs tranches égales Δy_i telles que $\sum_i \Delta y_i = Y$ où Y est la profondeur du cristal. La température T_i de chaque tranche Δy_i est calculée par la méthode habituelle. Ainsi, la température de chaque tranche est reportée sur un graphique donnant la température du cristal en fonction de sa profondeur y . De la même manière, il est possible de calculer un profil de masse volumique ou de température selon l'axe Oz du cristal (figure 4.8 (b)) en le découpant cette fois-ci en plusieurs tranches égales Δz_i telles que $\sum_i \Delta z_i = Z$ où Z est la hauteur du cristal.

Selon la plus ou moins grande valeur de Δy_i ou de Δz_i (nombre de tranches plus ou moins important), le profil de température ou de masse volumique est plus ou moins précis. Il faut donc choisir, pour chaque profil, la meilleure valeur de ces paramètres Δy_i et Δz_i .

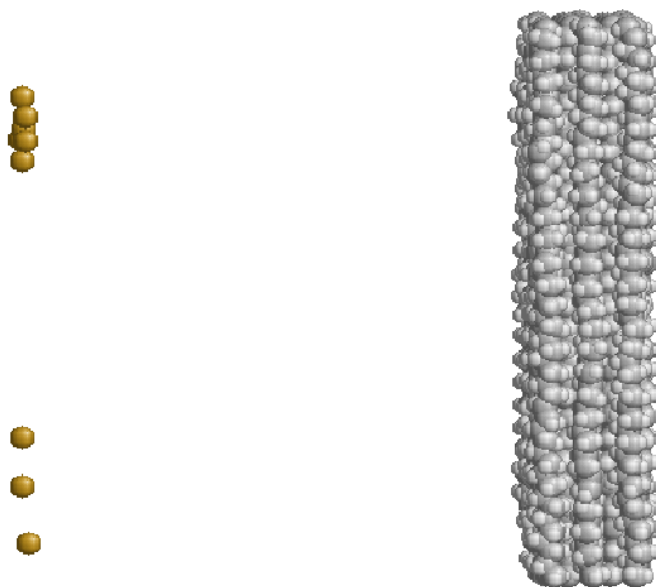


FIG. 4.9 – Représentation graphique du cristal en vue de profil pour une collision de 9 atomes de cuivre, au temps $t = 0$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

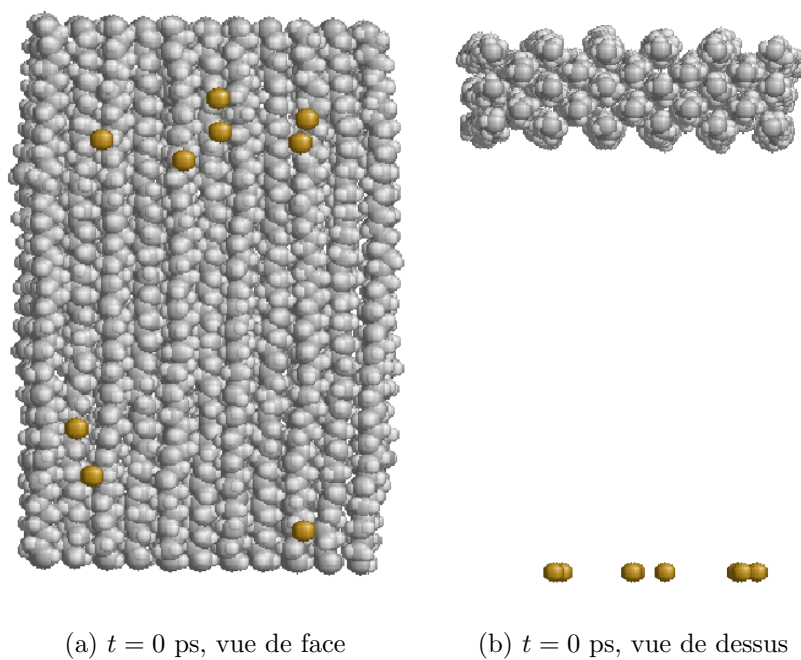


FIG. 4.10 – Représentation graphique du cristal en vue de face et de dessus pour une collision de 9 atomes de cuivre, au temps $t = 0$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

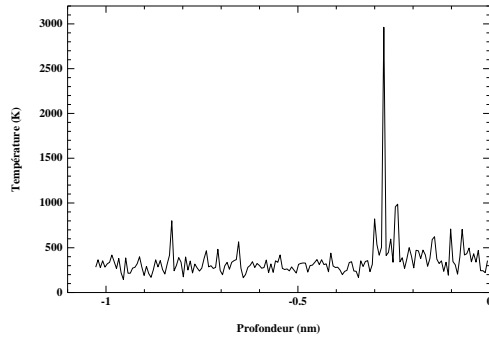
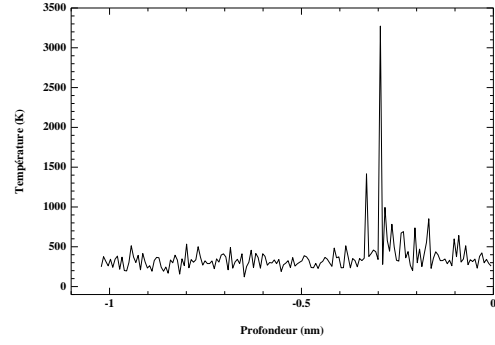
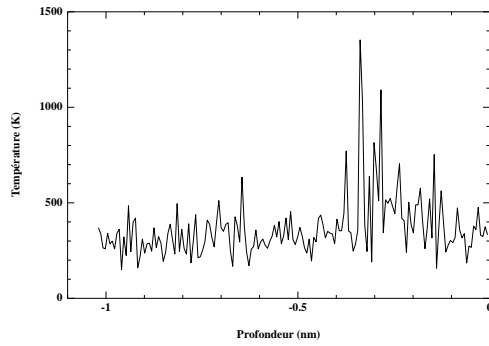
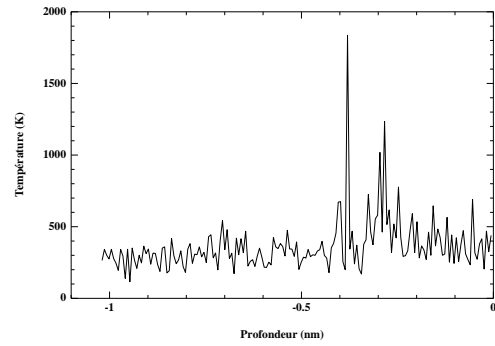
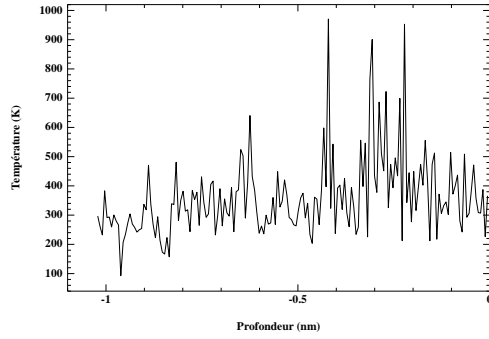
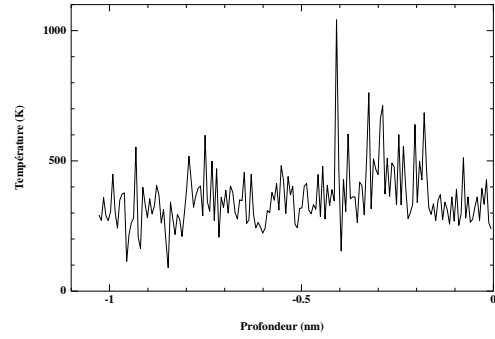
(a) $t = 1, 20$ ps(b) $t = 1, 21$ ps(c) $t = 1, 22$ ps(d) $t = 1, 23$ ps(e) $t = 1, 24$ ps(f) $t = 1, 25$ ps

FIG. 4.11 – Variation du profil de température selon l'axe Oy en fonction du temps pour une collision de 9 atomes de cuivre, au temps $t = 1, 1$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

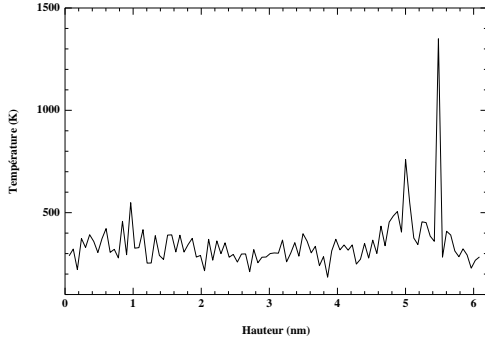
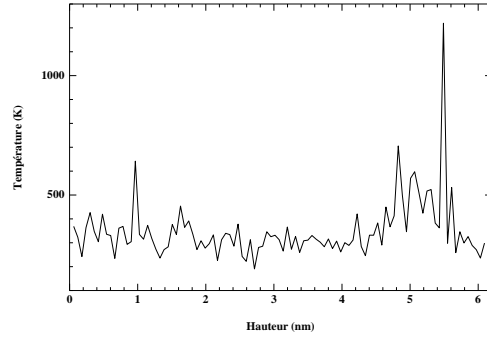
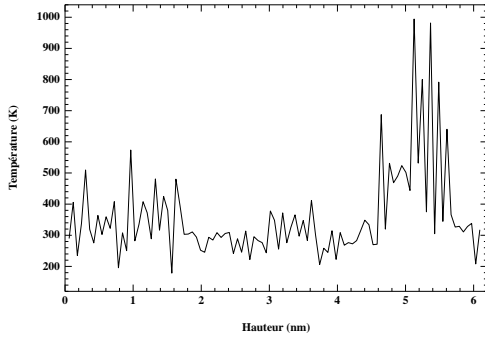
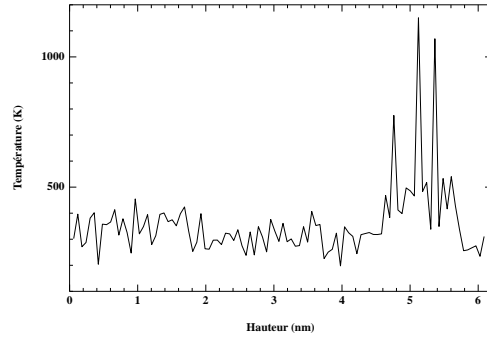
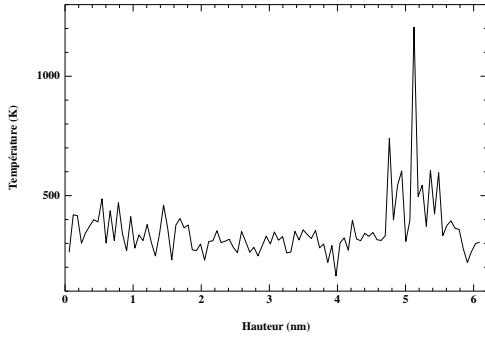
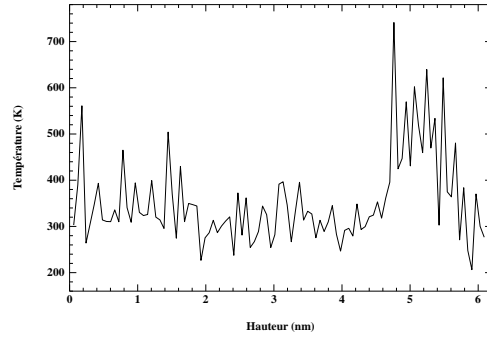
(a) $t = 1, 20$ ps(b) $t = 1, 21$ ps(c) $t = 1, 22$ ps(d) $t = 1, 23$ ps(e) $t = 1, 24$ ps(f) $t = 1, 25$ ps

FIG. 4.12 – Variation du profil de température selon l'axe Oz en fonction du temps pour une collision de 9 atomes de cuivre, au temps $t = 1, 1$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

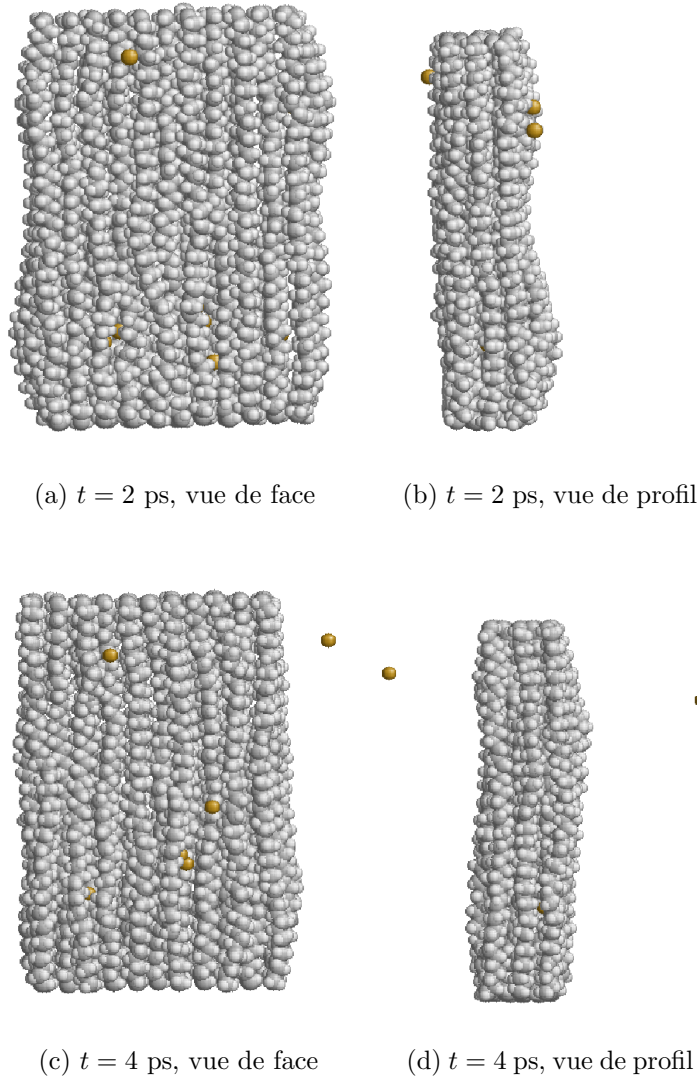


FIG. 4.13 – Représentation graphique du cristal en vue de face et de profil pour une collision de 9 atomes de cuivre, aux temps $t = 2$ ps et $t = 4$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

Les figures 4.13, 4.14, 4.15 et 4.16 montrent l'évolution dans le temps du polyéthylène. Entre autre, les figures 4.15 et 4.16 représentent le cristal au temps $t = 10$ ps. La collision des atomes métalliques avec la surface ne provoque pas de dégâts importants à la macromolécule. En effet, à part le phénomène de chauffage localisé décrit précédemment, un léger resserrement du cristal en son milieu montre un effet de compression du polymère sous l'action des atomes incidents. Finalement, avec une vitesse initiale de 5000 m/s, l'énergie apportée par les atomes de cuivre au matériau polymère n'est pas suffisante pour induire sa destruction moléculaire.

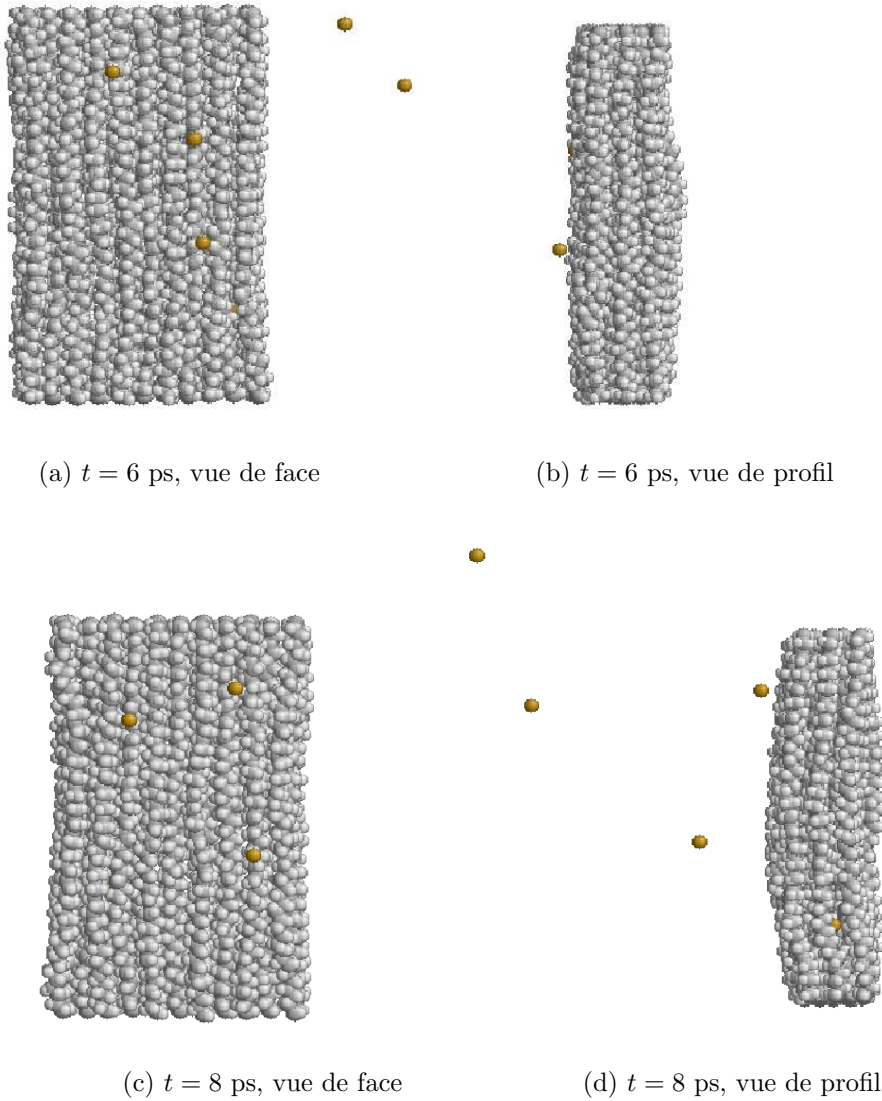


FIG. 4.14 – Représentation graphique du cristal en vue de face et de profil pour une collision de 9 atomes de cuivre, aux temps $t = 6$ ps et $t = 8$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

Il semble plutôt que cette interaction fasse intervenir des phénomènes thermiques, comme la liquéfaction en surface du polyéthylène et la dissipation de la chaleur en profondeur dans le cristal. En effet, sur les figures 4.11 (a)-(f) et 4.12 (a)-(f), il est possible de constater que localement la température du cristal est supérieure à la température de liquéfaction du polyéthylène (410 K) pour respectivement une profondeur de 0 à 0,4 nm et à une hauteur de 5 nm environ.

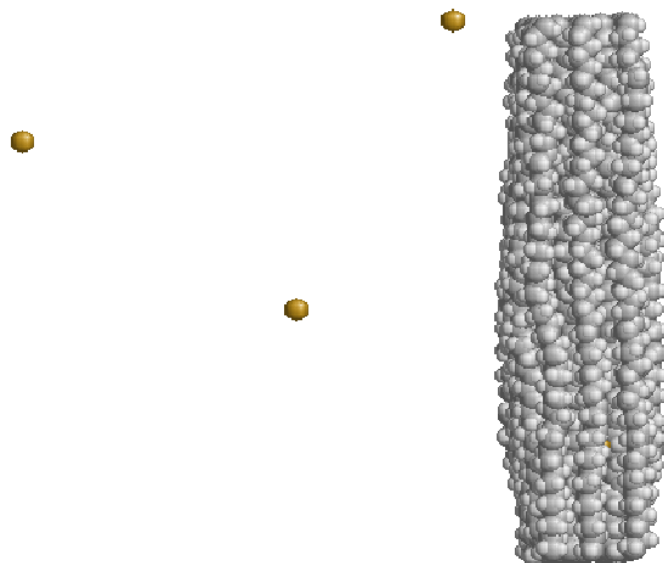


FIG. 4.15 – Représentation graphique du cristal en vue de profil pour une collision de 9 atomes de cuivre, au temps $t = 10$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

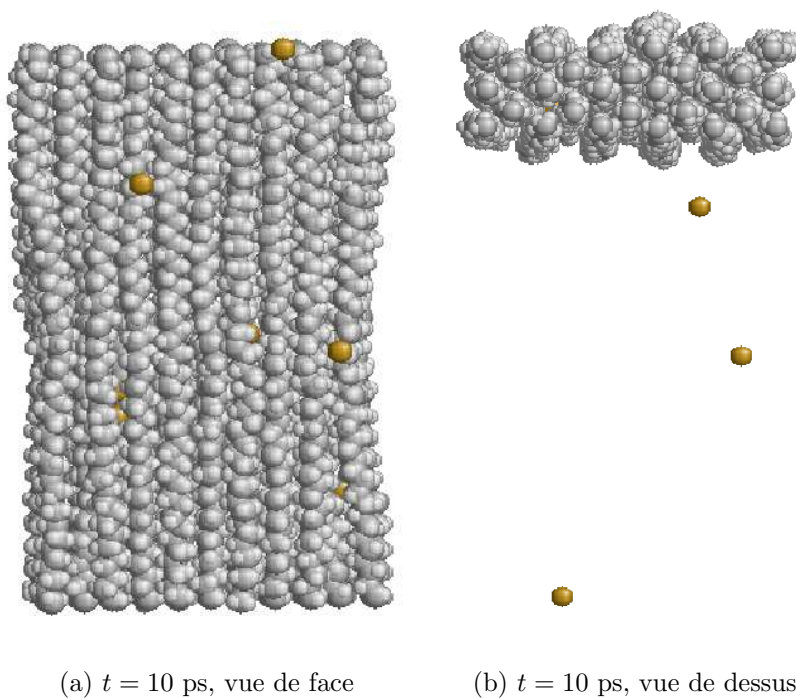


FIG. 4.16 – Représentation graphique du cristal en vue de face et de dessus pour une collision de 9 atomes de cuivre, au temps $t = 10$ ps, avec la paroi de polyéthylène.

4.3 Chauffage du polyéthylène.

Dans les simulations précédentes, l'interaction des particules incidentes avec la surface de polyéthylène provoque de manière sensible l'échauffement du cristal. En effet, lorsque l'atome interagit avec la paroi, il cède de manière plus ou moins efficace son énergie, ce qui se traduit par une augmentation de température localisée. Par la suite, cet excédent d'énergie est redistribué dans le cristal, ce qui explique cette variation globale de température.

Par conséquent, l'intérêt de cette simulation est de voir le résultat du chauffage partiel et régulier du cristal de polyéthylène et d'observer son comportement face à cet apport d'énergie (redistribution de l'énergie, dégradation éventuelle du cristal ...).

Pour cette simulation, le modèle complet du polyéthylène est utilisé. En effet, si la macromolécule est dégradée, il sera ainsi possible de voir quels seront les produits de décomposition : fragments de polyéthylène ou formation de graphite accompagnée d'émission d'hydrogène. Le cristal est formé de 28 chaînes de polyéthylène de 150 atomes chacune (50 atomes de carbone et 100 atomes d'hydrogène), soit un total de 4200 atomes. La température initiale du cristal est de 300 K environ. La durée de la simulation est de 20 ps, avec un pas d'intégration de 1 fs, ce qui correspond à un temps de calcul de 32 jours environ.

Le chauffage partiel du polyéthylène est de 25 K toutes les demi picosecondes. Les chaînes chauffées sont représentées sur la figure 4.17. L'apport d'énergie, se fait par augmentation de l'énergie cinétique des atomes des chaînes chauffées. Pour cela, un tirage aléatoire des quantités de mouvement des atomes impliqués est effectué, toujours en prenant soin de satisfaire les deux conditions :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^N \vec{P}_i = \vec{0} \\ \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i} = \frac{3}{2} N k_B T \end{array} \right.$$

où N représente le nombre total d'atomes chauffés, \vec{P}_i et M_i représentent respectivement la quantité de mouvement et la masse d'un atome (carbone ou hydrogène), et T vaut 25 K.

Les figures 4.18 et 4.19 représentent respectivement l'hamiltonien et la température du cristal en fonction du temps. Sur la figure 4.18 l'énergie

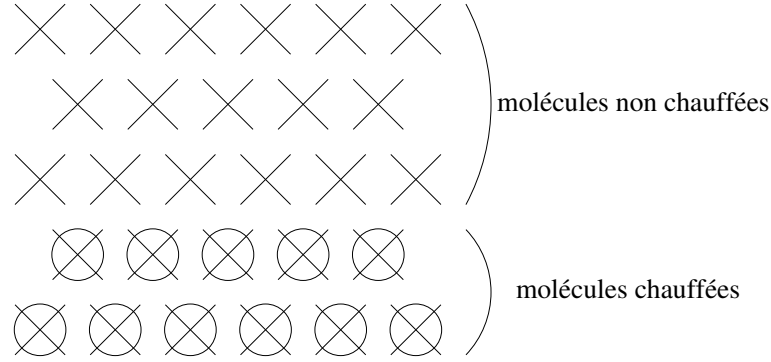


FIG. 4.17 – Vue de dessus du cristal de polyéthylène.

totale, H_t , du cristal augmente régulièrement par palier. Chaque palier correspond au chauffage partiel du polyéthylène. Ainsi, à partir des différentes courbes, il est possible, par exemple, de constater que l'énergie cinétique apportée aux chaînes chauffées est redistribuée au niveau des liaisons chimiques. En effet, les courbes d'énergie des potentiels $V_2(r_{ij})$ et $V_3(\theta_{ijk})$ augmentent à mesure que l'énergie gagnée par chauffage croît. Par contre, les courbes d'énergie des potentiels $V_4(\tau_{ijkl})$ et $V_{nl}(r_{ij})$ sont moins affectées.

La courbe de température du cristal augmente régulièrement, et après 20 ps de chauffage la température a varié de 300 K à 460 K environ. Cependant, la température de liquéfaction du polyéthylène de 410 K [POL] implique un point de discussion. Il est légitime de se demander si, au delà de cette limite, le modèle est toujours valide ? Du point de vue numérique, durant toute la simulation, aucune anomalie de calcul ou de divergence quelconque n'a été remarquée. Les données physiques sur l'état moléculaire du polyéthylène liquide sont rares. Cependant, il semblerait qu'à haute température, la distribution des angles dièdres τ_{ijkl} soit différente de celle exposée dans le chapitre 3. En effet, plus la température est importante, et plus la configuration stable trans-trans ($\tau = 180^\circ$) de la molécule disparaît au profit des configurations moins stables trans-gauche- ($\tau = 60^\circ$) et trans-gauche+ ($\tau = 300^\circ$) [SUM90-1] [NOI90]. Ainsi, la distribution de l'angle τ dans le cristal, à la fin de la simulation, est représentée sur la figure 4.20. Cette distribution est plus large que dans le cas du chapitre 3, où le cristal, à la température de 200 K, n'était soumis à aucune interaction extérieure. Par contre, il n'y a aucun pic situé à 60° . Il semble donc que la température ne soit pas assez élevée pour induire des changements de configuration spatiale dans le cristal. Par conséquent, il est possible de considérer que la validité du modèle n'est pas remise en cause dans cette gamme de température entre 400 K et 460 K.

Afin d'évaluer le transfert de chaleur dans le cristal, des profils de

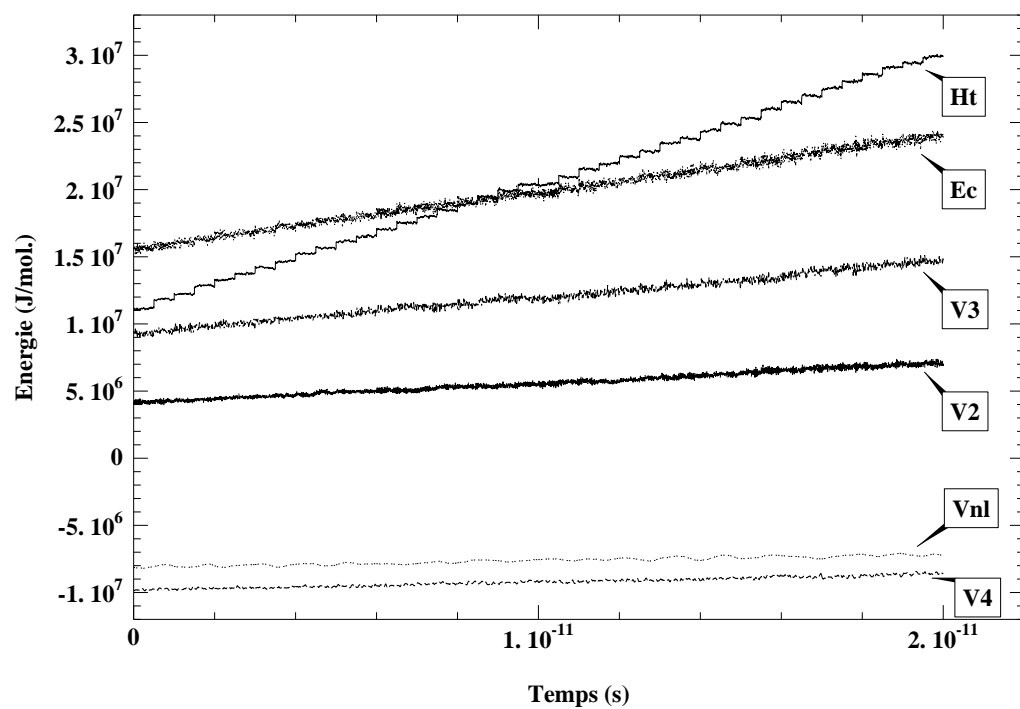


FIG. 4.18 – Distribution de l'énergie du polymère en fonction du temps pour un chauffage du cristal de polyéthylène de 25 K toutes les 0,5 ps.

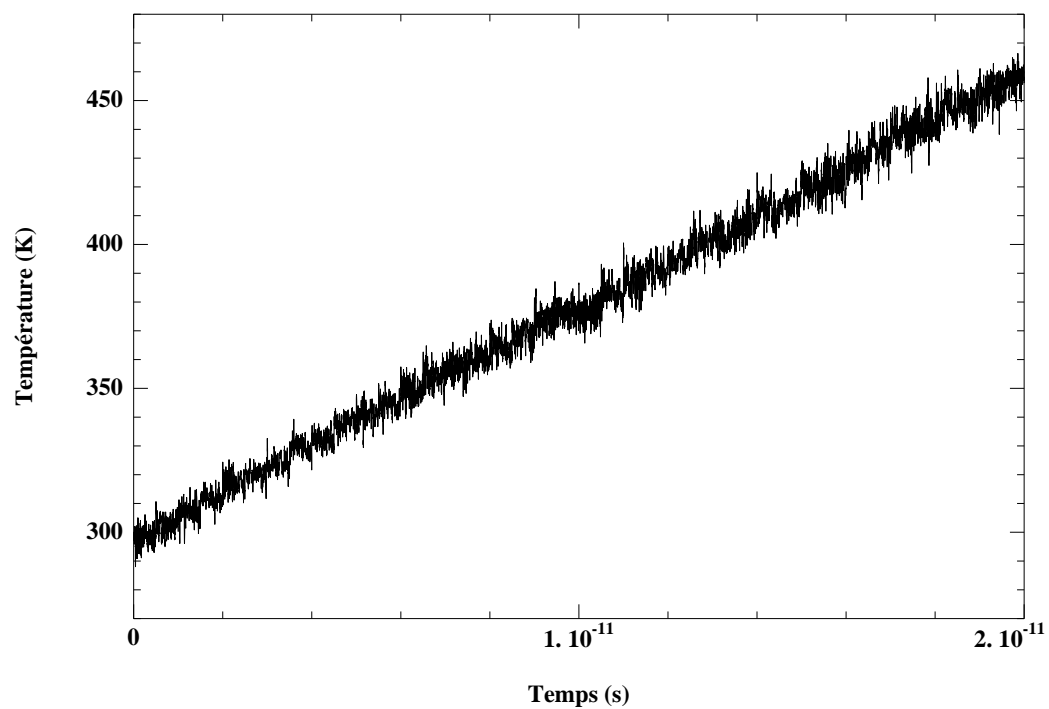


FIG. 4.19 – Température du polymère en fonction du temps pour un chauffage du cristal de polyéthylène de 25 K toutes les 0,5 ps.

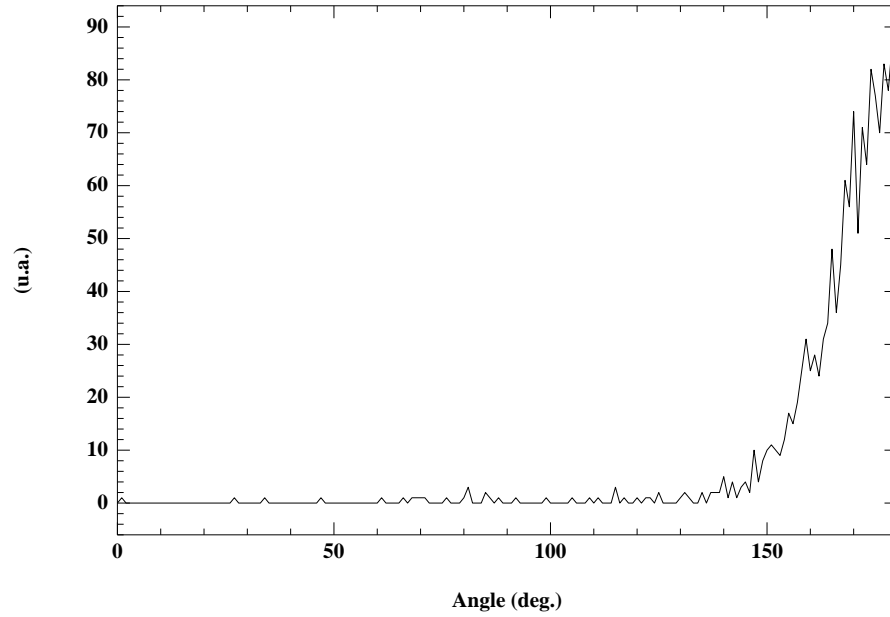


FIG. 4.20 – Distribution de l'angle dièdre τ au temps $t = 20$ ps, lorsque la température du cristal de polyéthylène est de 460 K.

température selon les axes 0y et 0z ont été réalisés aux temps $t = 15$ ps, $t = 15, 25$ ps et $t = 15, 49$ ps. Sur les profils de température selon l'axe 0y, un calcul de régression linéaire et quadratique permet de visualiser le transfert de chaleur à l'intérieur du cristal. Ces profils sont représentés sur la figure 4.21.

Sur les figures 4.21(a) et 4.21(b) les profils ont été calculés juste après le chauffage des chaînes de polyéthylène. Ainsi, sur la première figure, les courbes résultant des calculs de régression sont pratiquement confondues, montrant ainsi que la décroissance de température est linéaire en fonction de la profondeur. Dans le cas du profil selon l'axe 0z, la température est constante sur toute la hauteur du cristal.

Au temps $t = 15, 25$ ps, correspondant au temps intermédiaire entre deux chauffages successifs, les deux courbes de calcul de régression ne sont plus confondues. En effet, sur la figure 4.21(c), la courbe du calcul de régression quadratique se démarque de l'autre courbe et elle montre un transfert de chaleur progressif dans le cristal. La figure 4.21(d) permet de vérifier qu'il n'y a pas de variation de température selon l'axe 0z.

Enfin, deux derniers profils de température ont été calculés au temps $t = 15, 49$ ps, juste avant un nouveau chauffage partiel du polyéthylène. Les

deux courbes de calcul de régression de la figure 4.21(e) semblent de nouveau être confondues. La comparaison entre la figure 4.21(a) et la figure 4.21(e) montre une différence entre les profils de température. En effet, au temps $t = 15$ ps le calcul de régression donne une température moyenne de 470 K et de 340 K environ pour, respectivement une profondeur de 0 nm et 0,11 nm, et au temps $t = 15,49$ ps, le calcul donne une température moyenne de 440 K et 360 K pour ces mêmes profondeurs. Ainsi, la différence entre ces deux profils montre bien qu'il y a eu un transfert de chaleur entre la surface chauffée ($y = 0$ nm) et la surface non chauffée ($y = -0,11$ nm) du polymère. Enfin, le profil de température selon l'axe 0z du cristal, exposé sur la figure 4.21(f), montre que la température moyenne est constante, malgré quelques petites variations.

Finalement, cette simulation a permis de constater que le chauffage constant et régulier du polyéthylène, jusqu'à une température de 460 K, ne provoque pas de *dégât moléculaire* du cristal. En effet, durant toute la simulation, aucune émission de particules hors du cristal n'a été remarquée. Par contre, sous l'effet de la température les paramètres internes comme la longueur des liaisons C-C et C-H ou les valeurs des angles entre trois et quatre atomes consécutifs ont été légèrement modifiés. Dans tous les cas, les valeurs de ces paramètres s'éloignent des valeurs d'équilibre comme en témoigne la figure 4.20 pour le paramètre interne τ_{ijkl} qui représente l'angle dièdre formé par quatre atomes consécutifs. Par conséquent, il semble que l'énergie utile pour la dégradation du polyéthylène doive être plus importante. Il se peut aussi que pour obtenir cette ablation du matériau polymère, une densité d'énergie locale plus importante soit nécessaire.

De plus, à partir des profils de température selon l'axe 0y, il est possible de voir que sur une profondeur de 0,3 à 0,4 nm la température du cristal de polyéthylène est supérieure à sa température de liquéfaction qui est de 410 K. En surface, le cristal est donc liquide. Ainsi, il est probable que cette partie liquéfiée du matériau polymère passe ensuite dans la plasma.

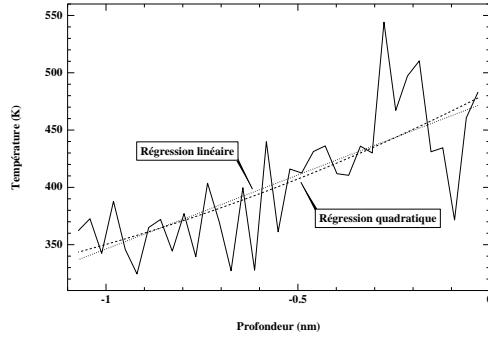
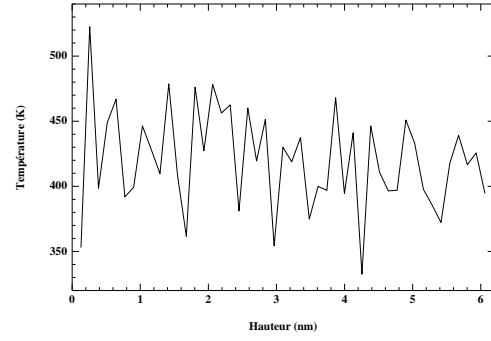
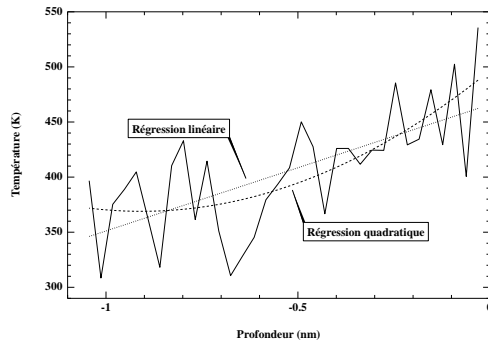
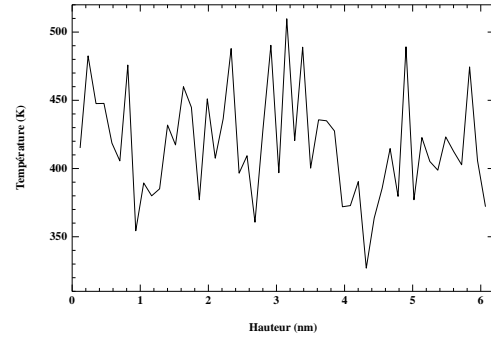
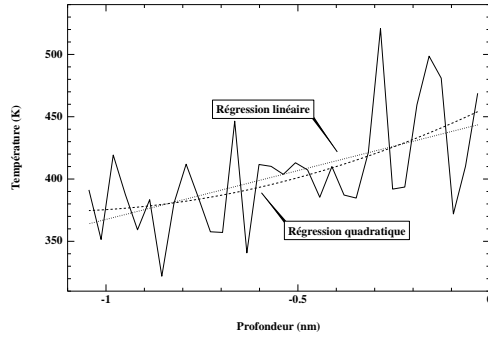
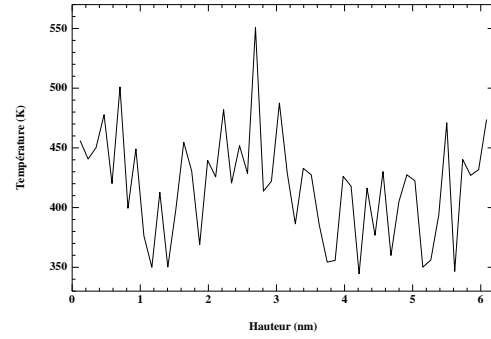
(a) $t = 15$ ps, profil 0y(b) $t = 15$ ps, profil 0z(c) $t = 15, 25$ ps, profil 0y(d) $t = 15, 25$ ps, profil 0z(e) $t = 15, 49$ ps, profil 0y(f) $t = 15, 49$ ps, profil 0z

FIG. 4.21 – Profils de température selon les axes 0y et 0z en fonction du temps pour un chauffage du cristal de polyéthylène de 25 K toutes les 0,5 ps.

4.4 Interaction SF_6 -polyéthylène.

Dans le domaine des disjoncteurs SF_6 moyenne tension, l'arc électrique créé par l'écartement rapide des électrodes est éteint par l'introduction de gaz SF_6 sous pression. Le plasma ainsi créé interagit plus ou moins directement avec les parois isolantes du disjoncteur. En général, le matériau isolant est du téflon : $(C_2F_4)_n$. Une première étude de ce polymère a été réalisée afin d'élaborer, dans le cadre de la dynamique moléculaire, un modèle de cette macromolécule [POL] [OKA99] [OKA00] [HOL96] [WEE81] [ROT96] [SPR97]. Pour l'instant, face à la complexité des forces qui interviennent (molécule hélicoïdale ...) le modèle n'a pas encore abouti. Il faut rester quand même optimiste quant à la modélisation possible de cet isolant. Par conséquent, il est aussi possible d'étudier cette interaction dans le cas où la paroi isolante est du polyéthylène. Ceci peut, dans un premier temps, donner des précisions sur les phénomènes physiques qui interviennent dans le processus d'extinction du plasma.

4.4.1 Modélisation de la molécule de SF_6 .

Ainsi, une première approche de l'étude des phénomènes physiques qui interviennent dans ce type d'interaction consiste à modéliser une molécule d'hexafluorure de soufre (SF_6). Cette molécule, dans son état fondamental, a la forme d'un octaèdre. Les positions moyennes des noyaux de six atomes de fluor se trouvent à une distance de l'ordre de 0,159 nm du soufre, les six liaisons soufre-fluor étant situées près des axes rectangulaires passant par le noyau de soufre [DUB76]. La molécule est représentée sur la figure 4.22. Un potentiel de Morse est utilisé pour modéliser la liaison covalente S-F au sein de la molécule :

$$V_2(r_{ij}) = D_{SF} [1 - \exp(-\gamma_{SF}(r_{ij} - r_{eSF}))]^2$$

Les constantes de ce potentiel, calculées à partir des constantes spectroscopiques [HER79] pour la liaison S-F, sont données dans le tableau 4.4. L'interaction entre trois atomes consécutifs (F-S-F) est traitée à partir du potentiel décrit dans le deuxième chapitre :

$$V_3(\theta_{ijk}) = \frac{K_{FSF}}{2} [\cos(\theta_{ijk}) - \cos(\theta_{0FSF})]^2$$

Les constantes K_{FSF} et θ_{0FSF} figurent dans le tableau 4.4. L'angle d'équilibre θ_{0FSF} peut avoir deux valeurs différentes selon la position des deux atomes de fluor. Si ces deux atomes sont alignés avec l'atome de soufre alors l'angle d'équilibre vaut 180° , dans le cas contraire il vaut 90° .

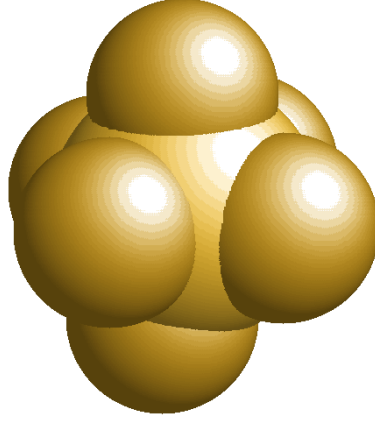


FIG. 4.22 – Représentation graphique de la molécule de SF_6 après 100 ps de simulation pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

Type de potentiel	Paramètres
$V_2(r_{ij})$ [cf sec. 2.1.1]	$D_{SF} = 318,399$ kJ/mole $\gamma_{SF} = 21,4$ nm $^{-1}$ $r_{eSF} = 0,160$ nm
$V_3(\theta_{ijk})$ [cf sec. 2.1.2]	$K_{FSF} = 78,530$ kJ/mole $\theta_{0FSF} = 90,0^\circ$ $\theta_{0FSF} = 180,0^\circ$

TAB. 4.4 – Liste des paramètres du modèle de la molécule de SF_6 .

Afin de vérifier la validité du modèle de la molécule de SF_6 , une simulation a été réalisée pendant une durée de 100 ps avec une seule molécule. Comme dans le cas du polyéthylène, chaque atome de la molécule est placé dans sa position d'équilibre afin de minimiser les potentiels, puis pour fixer la température initiale de la molécule à 400 K au temps $t = 0$ ps, il faut aussi satisfaire les deux relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^7 \vec{P}_i = \vec{0} \\ \frac{p_S^2}{2M_S} + \sum_{i=1}^6 \frac{(p_F^2)_i}{2M_F} = \frac{3}{2}(7)k_B T \end{array} \right.$$

L'étude des variables internes, comme la distance entre les atomes de soufre et de fluor : r_{SF} et l'angle θ_{FSF} entre trois atomes, montre que jusqu'à la fin de la simulation, ces grandeurs sont conservées. Enfin, l'étude de la variation de l'énergie totale et de la température de la molécule en fonction du temps confirme la validité du modèle.

La figure 4.23 représente la longueur moyenne des six liaisons S-F de la molécule de SF_6 en fonction du temps. Cette figure montre bien que la distance d'équilibre de la liaison S-F est conservée, puisque la longueur moyenne de cette liaison oscille autour de 0,16 nm avec une variation d'à peine 0,9%. De plus, l'étude de l'évolution des angles FSF dans le temps permet d'aboutir à la même conclusion. Par exemple, sur la figure 4.24, qui montre l'évolution des angles F_1SF_4 et F_5SF_6 dans la molécule, les valeurs des angles d'équilibre sont conservées durant toute la simulation.

Les figures 4.25 et 4.26 représentent respectivement l'évolution de l'énergie totale et l'évolution de la température de la molécule de SF_6 en fonction du temps. La première figure permet directement de valider la simulation puisque l'énergie totale est constante pendant toute la simulation. La figure 4.26 donne la température de la molécule pendant les dix premières picosecondes de simulation car elle est identique jusqu'à la fin de la simulation. A partir des oscillations, il est possible de définir une température moyenne de 200 K environ.

Finalement, avec la conservation des variables internes, distance et angles d'équilibre, et la conservation de l'énergie totale, le modèle de la molécule d'hexafluorure de soufre semble être suffisamment stable pour être inclus, dans une étude de l'interaction SF_6 -paroi de polyéthylène. Ce calcul est développé dans le paragraphe suivant.

4.4.2 Etude de l'interaction des molécules de SF_6 issues d'un plasma avec le polyéthylène.

Pour cette simulation, dans le cadre du modèle complet, 4200 atomes permettent de simuler le cristal de polyéthylène, ce qui correspond à un vo-

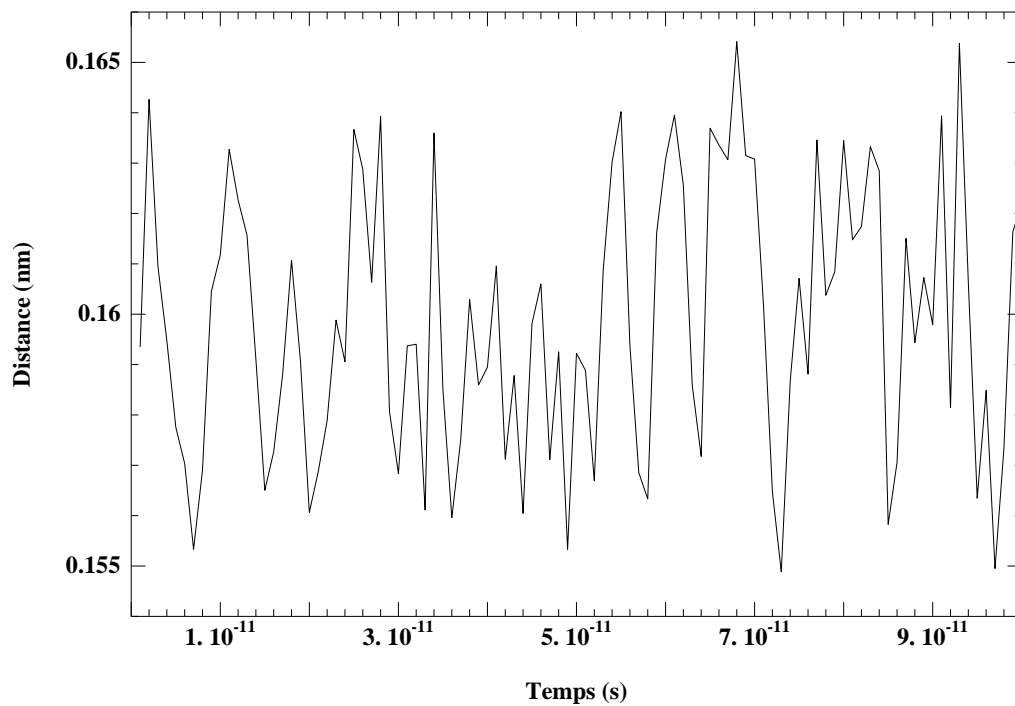


FIG. 4.23 – Distance entre l'atome de soufre S et l'atome de fluor F_1 en fonction du temps pour une température imposée de la molécule de SF_6 de 400 K à $t = 0$ ps.

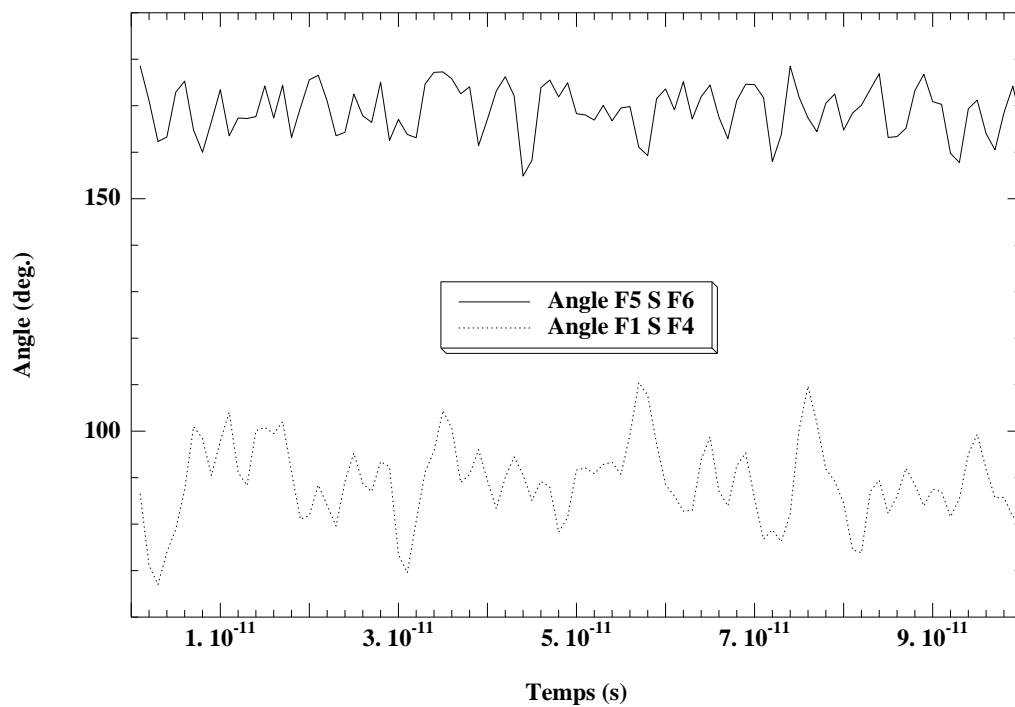


FIG. 4.24 – Variation des angles F_1SF_4 et F_5SF_6 en fonction du temps pour une température imposée de la molécule de SF_6 de 400 K à $t = 0$ ps.

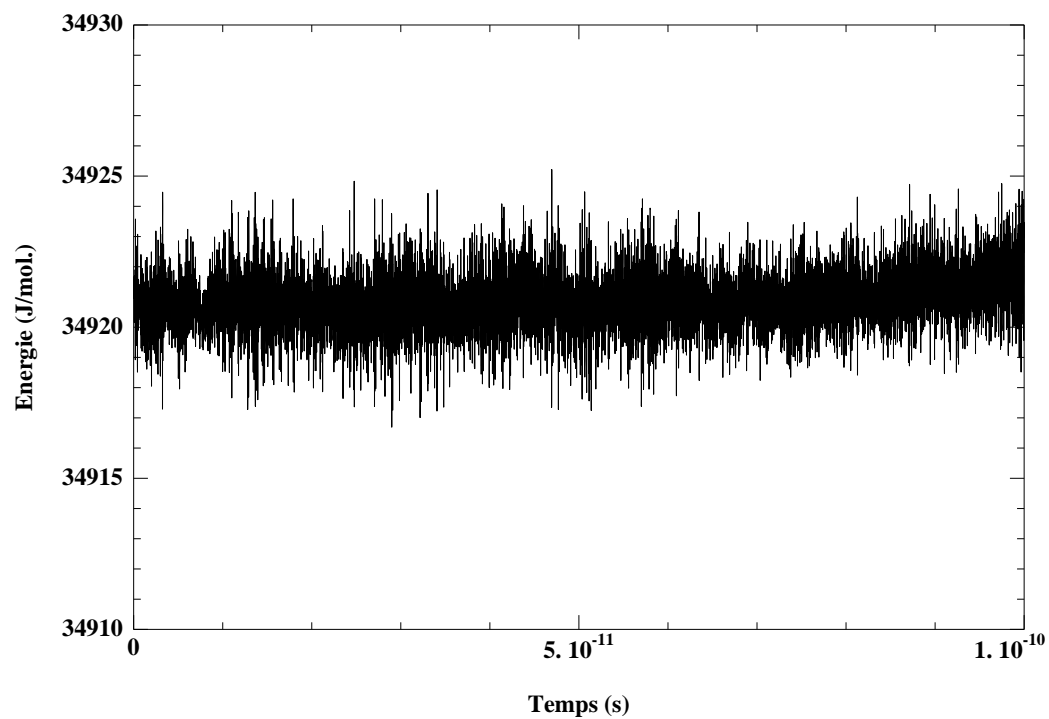


FIG. 4.25 – Hamiltonien de la molécule de SF_6 en fonction du temps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

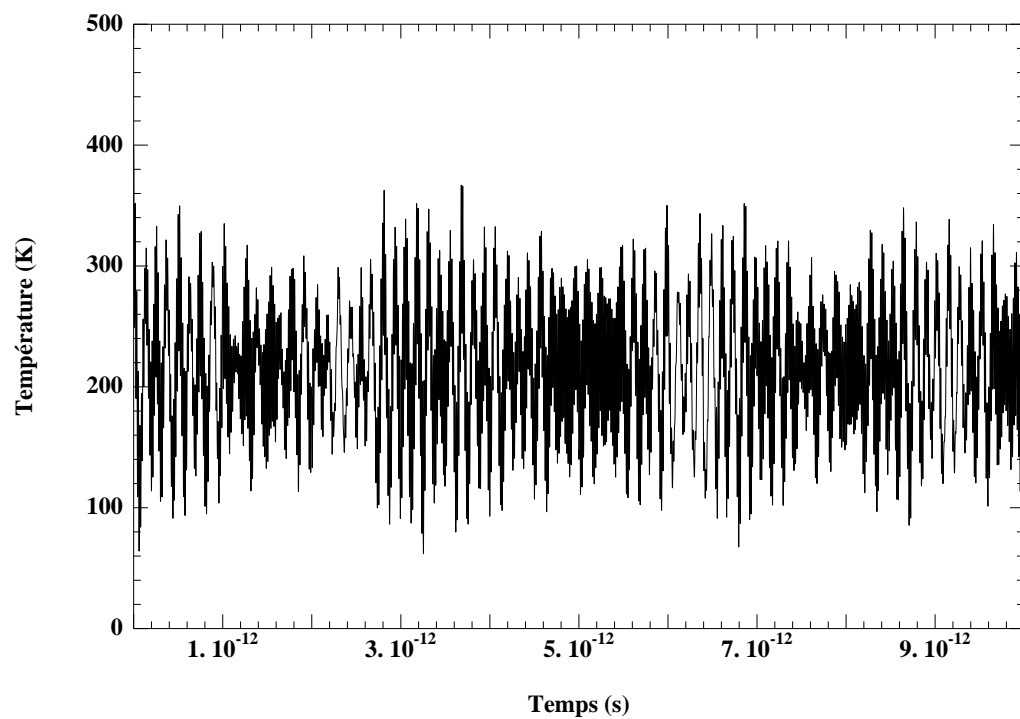


FIG. 4.26 – Température de la molécule de SF_6 en fonction du temps pour une température imposée de 400 K à $t = 0$ ps.

lume de 460 nm^3 environ. La température initiale du cristal est de 298 K. La durée de la simulation est de 8,5 ps et un pas d'intégration de 1 fs a été choisi. Cinq molécules d'hexafluorure de soufre vont interagir, en même temps, avec la surface du matériau polymère. Comme pour les simulations précédentes, les points d'impact des molécules incidentes, sur la surface sont tirés aléatoirement. Des calculs thermodynamiques [AND97-2] ont permis de fixer la vitesse initiale des molécules de SF_6 à $v_i = 1340 \text{ m/s}$, ce qui correspond à une énergie de 1,36 eV environ. La direction des particules incidentes est toujours perpendiculaire à la surface exposée du polyéthylène : $v_x = v_z = 0$ et $v_y = v_i$.

La figure 4.27 donne l'énergie du système en fonction du temps. Il apparaît encore que l'énergie perdue par les molécules incidentes soit directement transférée au cristal entraînant une augmentation de température de ce dernier. Au moment de l'interaction, c'est à dire dans l'intervalle de temps $[0,8;1,2]$ ps, l'énergie totale du système varie légèrement, ce qui peut s'expliquer par un pas d'intégration trop grand. Pendant cette phase de simulation, le système est resté stable numériquement et les calculs n'ont engendré aucune anomalie physique. Par la suite, cette énergie totale reste pratiquement constante jusqu'à la fin de la simulation. Il semble donc possible de valider cette dernière. La figure 4.28 montre que, sous l'effet des molécules incidentes, la température moyenne du cristal a varié de 298 K à 303 K environ.

A partir de ces résultats il semble que l'interaction des molécules de SF_6 avec le polyéthylène ne soit pas très importante. Cependant sur la représentation graphique du cristal, donnée sur la figure 4.29, les molécules de SF_6 sont restées sur la surface du polymère. Ainsi, il semble que, contrairement au cuivre, les molécules incidentes n'ont interagi qu'avec les atomes qui constituent les premières chaînes du cristal. L'interaction de ces molécules va plutôt se traduire par l'application d'une pression statique sur la surface du polymère. A l'avenir, il faudrait réaliser une autre simulation avec un nombre plus important de particules incidentes et calculer la variation de pression à l'intérieur du cristal [TOD95].

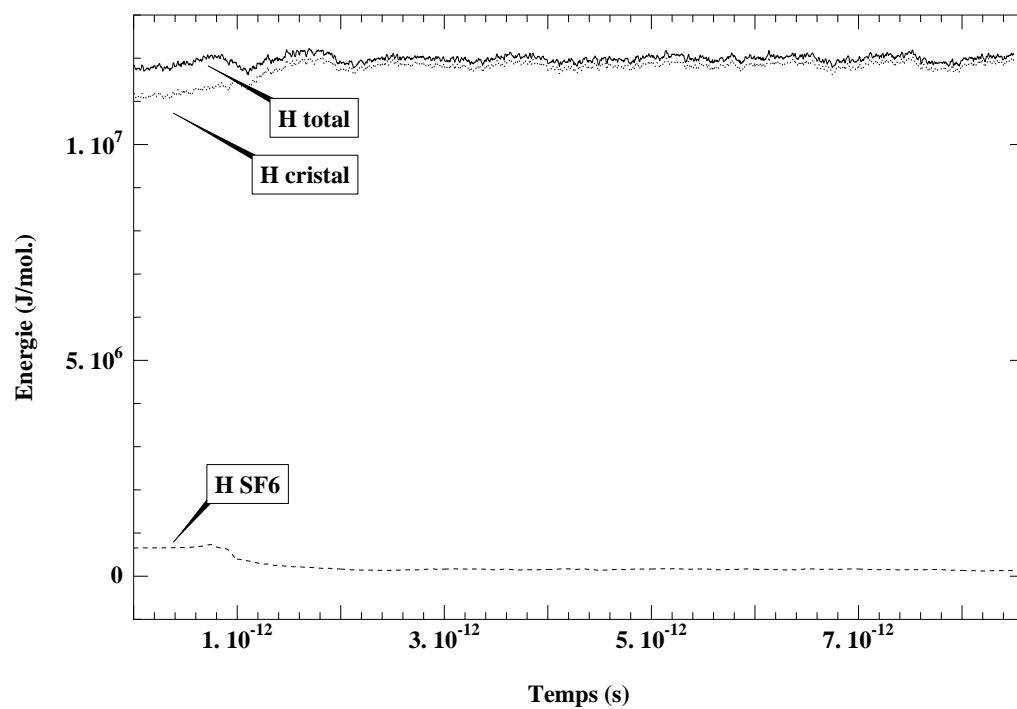


FIG. 4.27 – Distribution de l'énergie du cristal en fonction du temps pour une collision de 5 molécules de SF_6 avec la paroi de polyéthylène.

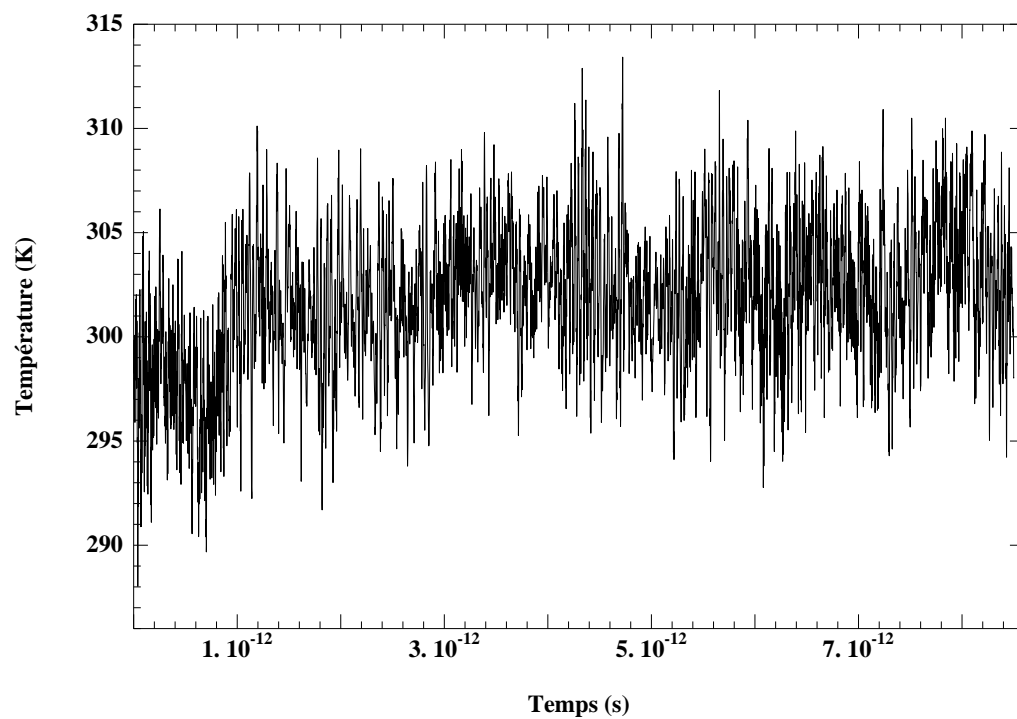


FIG. 4.28 – Température du polymère en fonction du temps pour une collision de 5 molécules de SF_6 avec la paroi de polyéthylène.

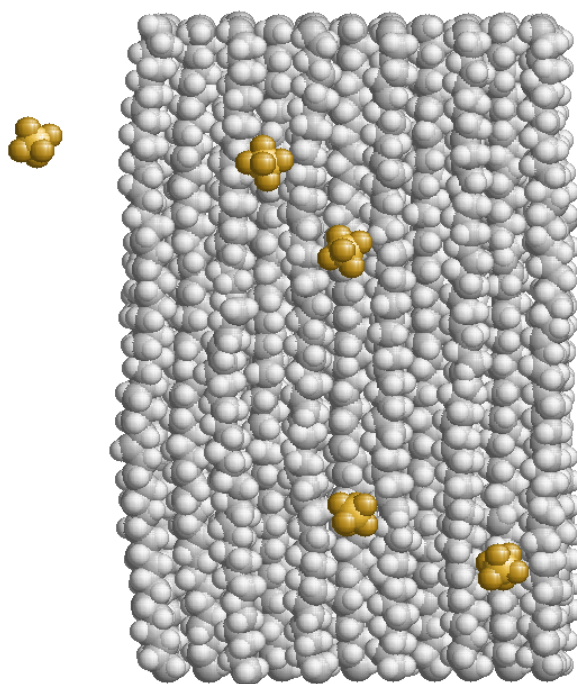


FIG. 4.29 – Vue de face du cristal de polyéthylène à la fin de la simulation pour une collision de 5 molécules de SF_6 avec la paroi de polyéthylène.

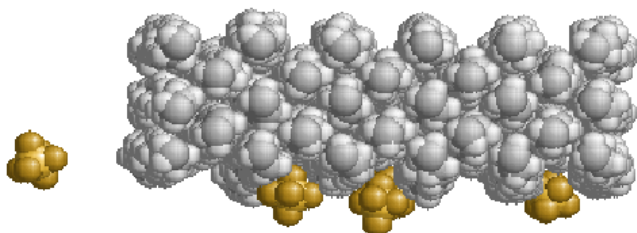


FIG. 4.30 – Vue de dessus du cristal de polyéthylène à la fin de la simulation pour une collision de 5 molécules de SF_6 avec la paroi de polyéthylène.

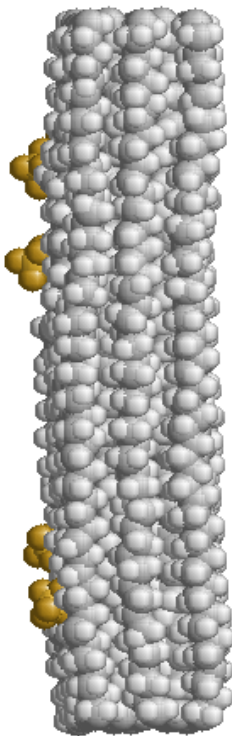


FIG. 4.31 – Vue de profil du cristal de polyéthylène à la fin de la simulation pour une collision de 5 molécules de SF_6 avec la paroi de polyéthylène.

Chapitre 5

Partie expérimentale.

En plus du travail théorique demandé par GIAT Industries, une étude expérimentale de l'interaction plasma-isolant a dû être réalisée.

Des premiers travaux effectués sur ce sujet [MEU98] ont abouti à une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui interviennent dans ce type d'interaction. Par exemple, une étude au microscope électronique à balayage (MEB) a montré que le cuivre issu du fil d'amorçage de l'arc interagit de deux manières différentes avec le matériau polymère. Une partie du cuivre se dépose directement sous forme de gouttelettes sur la surface du matériau, tandis que l'autre partie ionisée dans le plasma se redépose, à la fin du phénomène, sous forme d'oxyde de cuivre (CuO). De plus, des essais réalisés avec différents matériaux polymères ont permis de conforter les calculs thermodynamiques de P.André [AND96] [AND97-1]. Enfin des mesures spectroscopiques résolues en temps ont montré l'influence de la pression sur la formation du fond continu des spectres optique d'émission. Finalement, ces résultats ont permis d'élaborer un cahier des charges pour la construction d'une nouvelle maquette.

De plus, le Laboratoire devait aussi construire un banc capacitif haute tension ($V = 10$ kV, $E = 1$ kJ) pour la réalisation de tests sur les premières torches à plasma développées par le service technique de GIAT Industries.

La nouvelle maquette, développée au Laboratoire, a permis, dans le cadre d'un système fermé, c'est à dire capable de résister à la pression due à l'interaction du plasma avec l'isolant, de mesurer l'énergie dissipée ainsi que la masse perdue par le matériau polymère. Ensuite, l'évolution de la maquette vers un système ouvert (pression atmosphérique), a permis de faire des mesures de rayonnement émis par le plasma, à partir de photodiodes, dans le domaine du visible.

Enfin, plusieurs concepts de torches retenus par GIAT Industries, et

correspondant aux différentes contraintes techniques, ont été testés au Laboratoire sur le banc capacitif haute tension.

5.1 Etude du phénomène d'ablation de l'isolant.

5.1.1 Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental, représenté sur la figure 5.1, comprend :

- *un banc capacitif* permettant de stocker l'énergie nécessaire à l'explosion du fil d'amorçage de l'arc et à la création du plasma. Pour des considérations techniques la capacité C du banc capacitif a été fixée à 0,015 F. Cette valeur a été obtenue par la mise en série de deux groupes de condensateurs C_1 et C_2 dont la capacité est : $C_1 = C_2 = 0,03$ F.
- *un oscilloscope* de marque TEKTRONIX TDS 224 pour l'acquisition des signaux courant-tension. A partir de la base de temps utilisée pour les mesures, la vitesse d'échantillonnage est de 100,0 kS/s.
- *un micro-ordinateur* couplé avec un logiciel adapté au traitement du signal WAVE STAR FOR OSCILLOSCOPES.
- *la maquette* réalisée au Laboratoire.

Un commutateur à trois positions, placé sur le banc capacitif, permet de choisir entre les fonctions suivantes : la charge, l'arrêt de cette charge et enfin la décharge du banc capacitif dans un circuit extérieur. Lors de la charge du banc, un voltmètre permet de visualiser la tension appliquée aux bornes d'une série de condensateurs et ainsi de connaître l'énergie stockée.

Deux capteurs à effet Hall LEM (Liaison Electrique Mécanique), un de courant : LA 1500-T, l'autre de tension : LV 100-Voltage, dont le principe est basé sur la compensation d'un courant primaire à l'aide d'un courant secondaire dit de mesure, permettent d'obtenir des signaux de faible niveau compatibles avec la chaîne d'acquisition. Une fois ces signaux récupérés, les données sont stockées et traitées sur un micro-ordinateur.

Le traitement des données fournit l'énergie dissipée, E_d , dans la maquette et la durée de l'interaction. L'énergie dissipée peut se calculer de deux manières différentes. Par exemple, si U_i représente la tension aux bornes des condensateurs, après leur charge, et si U_f , la tension relevée sur le voltmètre après la décharge, alors l'énergie dissipée totale est :

$$E_d = \frac{1}{2}C (U_i^2 - U_f^2) \quad (5.1)$$

D'autre part, à partir des courbes courant-tension, il est aussi possible de calculer cette énergie, durant tout le phénomène d'arc, à partir de la relation :

$$E_d = \int_0^t U(t)I(t)dt \quad (5.2)$$

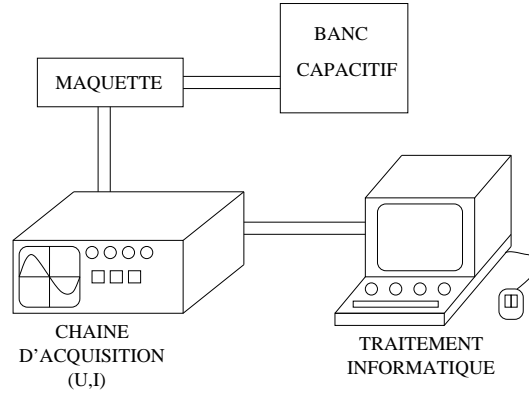


FIG. 5.1 – Schéma du dispositif expérimental.

La figure 5.2 donne un schéma de la maquette utilisée pour les essais. Des efforts de conception ont été faits dans le but de réaliser une maquette capable de résister à la pression due à l'interaction du plasma avec le matériau polymère.

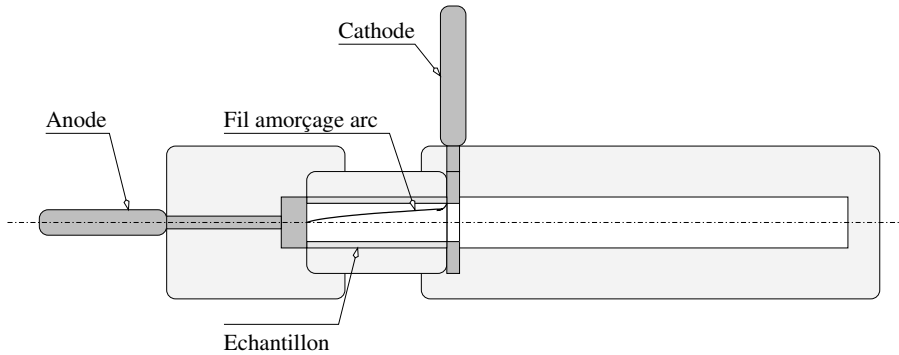


FIG. 5.2 – Schéma de la maquette réalisée au Laboratoire.

5.1.2 Résultats et discussion.

Deux séries de mesures ont permis de faire des essais à la pression atmosphérique et en pression. Dans le premier cas, la maquette a dû être modifiée. Pour cela, à l'extrémité opposée à l'anode, le tube en matériau polymère est ouvert autorisant ainsi l'évacuation du plasma. Le fil d'amorçage de l'arc est du fil de cuivre recuit de 0,3 mm de diamètre. Les échantillons

en matière plastique, d'une longueur de 2 cm, sont des tubes cylindriques creux de diamètre extérieur 1 cm et de diamètre intérieur 0,5 ou 0,7 cm. A chaque essai, l'échantillon est changé et pesé. Les matériaux choisis sont : le polyéthylène (PE) et le polyoxyméthylène (POM ou delrin). Ce choix est guidé par des calculs théoriques qui ont prédits un comportement différent de ces polymères lorsqu'ils interagissent avec un plasma [AND97-1].

5.1.2.1 Essais réalisés à la pression atmosphérique.

Les résultats des essais sont exposés dans le tableau 5.1. Les mesures ont été réalisées pour deux diamètres différents des échantillons. La tension de charge du banc capacitif a été fixée à 170 V pour chaque série de condensateurs, ce qui correspond à une énergie injectée de $E_i = 924,8$ J.

La figure 5.3 donne un exemple de courbes courant-tension obtenues pour des essais réalisés à la pression atmosphérique. Au pic de courant de 1200 A environ, correspond l'explosion du fil de cuivre qui induit à son tour le pic de tension de 450 V. Par la suite, ces deux grandeurs diminuent jusqu'à la fin de l'interaction (extinction du plasma). Les oscillations proviennent vraisemblablement des phénomènes de turbulences créés par le flux de plasma éjecté hors de la maquette.

Sur l'ensemble des mesures, les essais sont suffisamment reproductibles aussi bien pour le polyéthylène (PE) que pour le polyoxyméthylène (POM), dont la composition est rappelons le : $(CH_2O)_n$. Le tableau 5.1 montre qu'à énergie égale, et à diamètre égal, le POM subit entre trois à quatre fois plus d'ablation que le PE. Cette ablation du matériau polymère semble être corrélée avec la durée de la décharge puisque pour le PE le phénomène dure en moyenne 10 ms, alors que pour le POM l'interaction dure environ 14 ms.

Enfin, avec le calcul d'énergie dissipée dans l'échantillon, réalisé à partir de l'équation 5.2, il est possible d'évaluer l'efficacité correspondant au rapport de l'énergie dissipée sur l'énergie initiale stockée dans le banc. Apparemment, ce calcul ne montre pas de grandes différences entre les deux isolants. Finalement, il semble, à partir de ces mesures, qu'à énergie égale, le PE s'ablate moins que le POM, induisant un temps d'interaction avec le plasma plus court. Il est donc possible de dire qu'à la pression atmosphérique, le PE est plus efficace sur la dissipation du plasma que le POM.

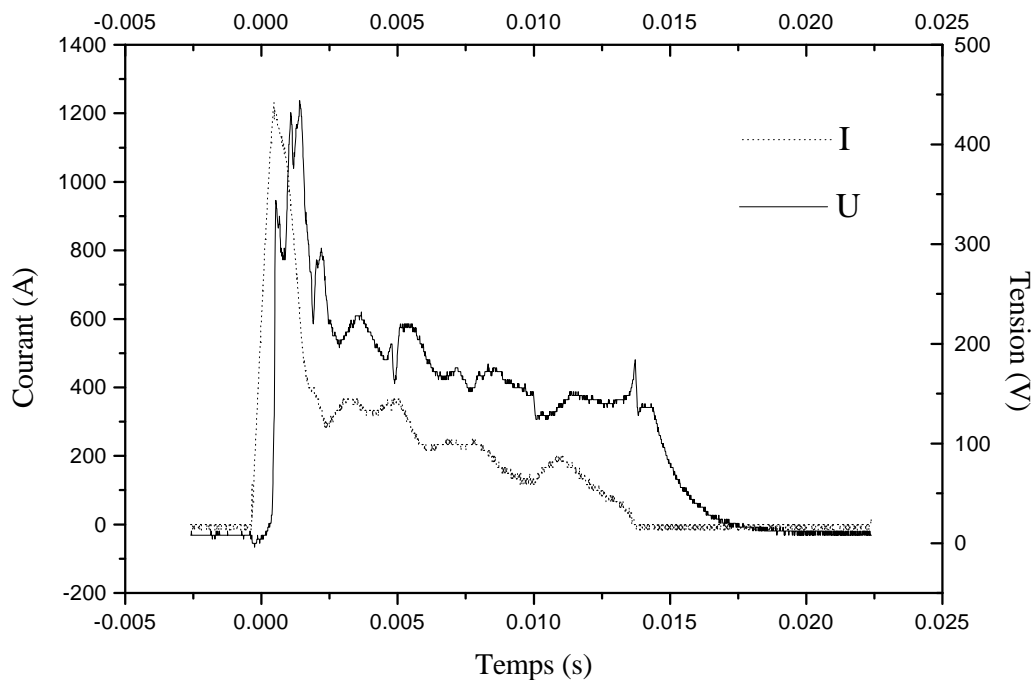


FIG. 5.3 – Caractéristiques courant-tension pour un essai réalisé avec du POM de diamètre intérieur 0,7 cm et pour une tension de charge de 170 V pour chaque série de condensateurs.

Isolant	Diamètre de l'échantillon (cm)	Durée de la décharge (ms)	Masse perdue (g)	Masse perdue par énergie injectée (mg/kJ)	Efficacité $e = E_d/E_i$ (%)
PE	0,7	9,5	0,006	6,7	96,9
		9,4	0,005	5,8	94,0
		10,4	0,006	6,7	96,6
	0,5	9,4	0,005	6,1	88,8
		10,1	0,005	6,1	88,9
		10,2	0,005	6,0	89,7
POM	0,7	13,9	0,021	23,6	96,3
		13,9	0,018	19,7	98,9
		12,9	0,021	24,0	94,5
	0,5	15,2	0,016	19,3	89,7
		13,1	0,015	19,3	84,2
		16,2	0,015	17,7	91,7

TAB. 5.1 – Résultats des essais réalisés à la pression atmosphérique à partir d'une tension de charge de 170 V pour chaque série de condensateurs.

5.1.2.2 Essais réalisés en *pression*.

Dans le cadre des essais en pression, la maquette correspond à un système fermé empêchant le plasma de s'évacuer, ce qui permet de créer un volume d'interaction sous pression. Le mode opératoire des mesures reste le même, par contre les essais sont réalisés cette fois pour des tensions de charge du banc capacitif, pour chaque série de condensateurs, de 140 V ou de 170 V. Les résultats sont exposés dans les tableaux 5.2 et 5.3 pour, respectivement, le polyéthylène et le polyoxyméthylène.

Lorsque le système reste en pression, les phénomènes physiques qui interviennent dans le processus d'ablation sont différents. Tout d'abord, l'ablation du matériau polymère continue après la décharge, ce qui se traduit par une émission de lumière à travers le matériau et un temps d'interaction de plusieurs secondes. Ce phénomène particulier se produit généralement très bien avec le polyéthylène accompagné de la formation abondante de graphite à l'intérieur de l'échantillon. Par contre, dans le cas du polyoxyméthylène, l'ablation reste négligeable, avec en moyenne 7 à 8 mg de matière perdue, mais en contrepartie, la pression dans le système est très importante. La différence de comportement entre ces deux matériaux, en pression, se retrouve sur les caractéristiques courant-tension représentées sur les figures 5.4 et 5.5 pour respectivement le PE et le POM. En effet, pour le PE, à la fin de la décharge ($I = 0$) la tension ne s'annule pas (phénomène long), alors que dans le cas du POM, le palier de tension est petit. Ce résultat peut s'expliquer par l'ablation importante du PE par rapport à celle du POM. En effet, le graphite résultant de l'ablation aurait un rôle résistif dans le circuit électrique et il permettrait aux capacités de se décharger dans le circuit ainsi fermé. Par contre, dans le cas du POM, les résidus d'ablation ne sont pas suffisants pour entretenir la réaction et par conséquent le processus s'arrête. De plus, la pression importante dans l'échantillon doit accentuer l'extinction du plasma.

D'autre part, à énergie et à diamètre donnés, l'efficacité est du même ordre de grandeur pour les deux isolants. Par contre, selon le matériau utilisé, la masse perdue diffère énormément. Avec le PE l'ablation est maximale (80 à 120 mg) pour la tension de charge la plus grande (170 V) et le diamètre le plus faible (0,5 cm). Pour le POM, quelle que soit la variation de ces deux paramètres, l'ablation reste négligeable, avec seulement 7 à 8 mg d'ablation contre 17 à 18 mg en moyenne à la pression atmosphérique. Cependant, pour une tension de charge de 170 V et un diamètre de 0,7 cm, l'ablation du POM est plus importante, car la tenue en pression n'a pas pu être réalisée. Dans le cas du polyéthylène, plus la masse perdue est importante, plus le temps d'interaction est court. En effet, au maximum de masse perdue de 0,122 g

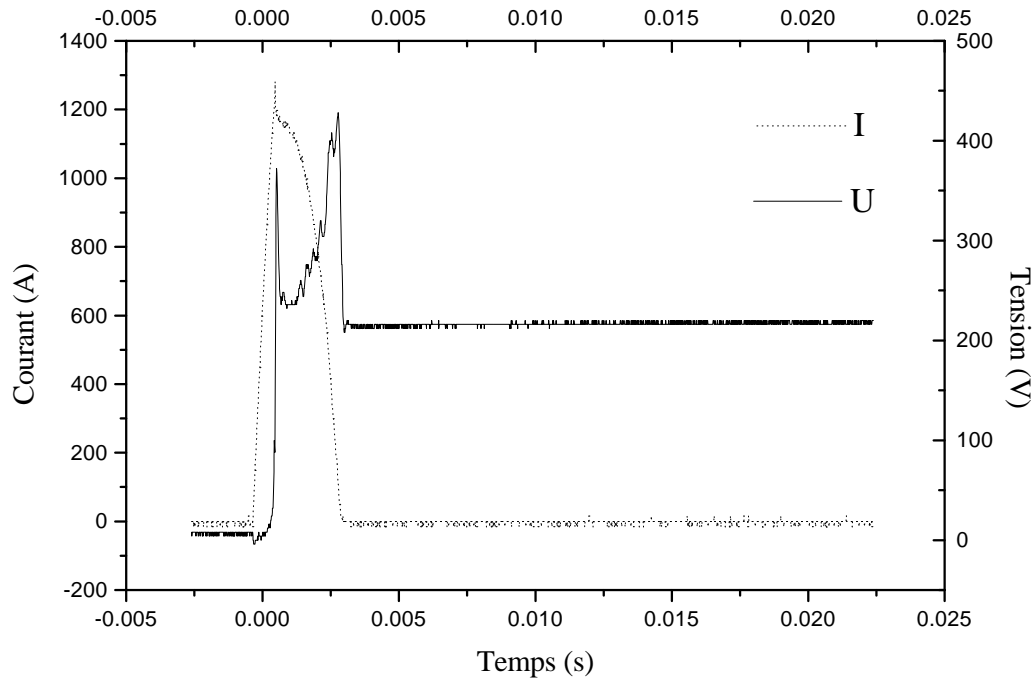


FIG. 5.4 – Caractéristiques courant-tension pour un essai réalisé avec du PE de diamètre intérieur 0,7 cm et pour une tension de charge de 170 V pour chaque série de condensateurs.

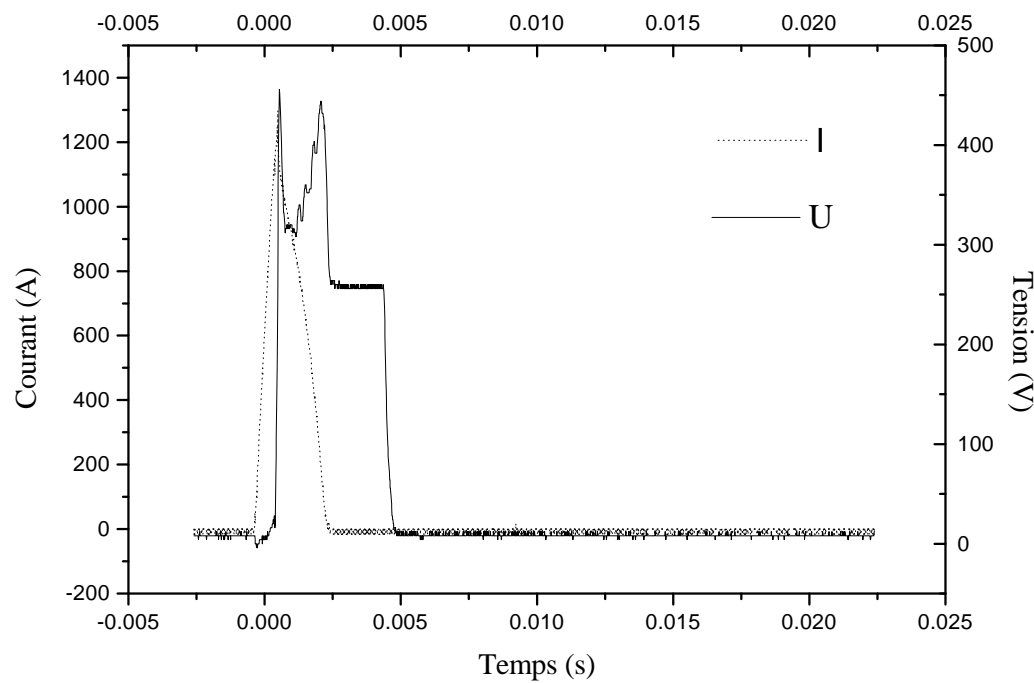


FIG. 5.5 – Caractéristiques courant-tension pour un essai réalisé avec du POM de diamètre intérieur 0,5 cm et pour une tension de charge de 170 V pour chaque série de condensateurs.

POLYÉTHYLÈNE : PE					
Tension de charge (V)	Diamètre de l'échantillon (cm)	Durée de la décharge (ms)	Masse perdue (g)	Masse perdue par énergie injectée (mg/kJ)	Efficacité $e = E_d/E_i$ (%)
170	0,7	2,6	0,076	158,3	51,2
		2,7	0,082	169,8	52,2
		3,1	0,066	118,1	60,5
	0,5	2,2	0,089	224,2	42,9
		1,9	0,122	423,6	31,1
		2,6	0,090	216,3	44,9
140	0,7	2,5	0,049	153,6	50,8
		2,7	0,033	105,1	50,1
		3,0	0,033	91,4	57,6
	0,5	2,1	0,004	15,4	41,5
		1,9	0,003	12,3	38,9
		2,2	0,003	11,1	43,1

TAB. 5.2 – Résultats des essais réalisés avec des échantillons de polyéthylène à la pression du système.

POLYOXYMÉTHYLÈNE : POM					
Tension de charge (V)	Diamètre de l'échantillon (cm)	Durée de la décharge (ms)	Masse perdue (g)	Masse perdue par énergie injectée (mg/kJ)	Efficacité $e = E_d/E_i$ (%)
170	0,7	3,3	0,011 ¹	19,2	61,9
		3,2	0,011 ¹	20,2	58,9
		3,5	0,012 ¹	21,3	60,8
	0,5	2,5	0,007	16,0	47,3
		2,4	0,008	18,4	47,0
		2,5	0,007	21,3	46,9
140	0,7	2,8	0,007	20,4	54,9
		3,0	0,007	19,7	56,6
		2,6	0,006	18,3	52,2
	0,5	2,2	0,004	14,8	43,2
		1,9	0,003	12,6	37,9
		2,3	0,004	14,5	44,1

TAB. 5.3 – Résultats des essais réalisés avec des échantillons de polyoxyméthylène à la pression du système.

correspond le temps le plus de court de 1,9 ms, et inversement au minimum de masse perdue de 0,033 g correspond le temps le plus long de 3,0 ms.

Enfin, ces essais ont permis d'atteindre les limites de fonctionnement de la maquette. Par exemple, pour le PE, la limite inférieure en énergie injectée a été atteinte puisque pour une tension de charge de 140 V et un diamètre de 0,5 cm l'ablation est négligeable. Par contre, avec le POM, les essais avec une tension de charge de 170 V et un diamètre de 0,7 cm ont permis d'atteindre la limite supérieure de pression que la maquette est capable de supporter mécaniquement puisque tous ces essais ont abouti à une mise en défaut de celle-ci.

5.2 Etude du plasma à partir du phénomène lumineux.

5.2.1 Dispositif expérimental.

Pour cette série d'essais, la maquette a été modifiée. Un schéma de celle-ci est donné sur la figure 5.6. Des trous d'évents ont été percés pour permettre l'évacuation du plasma et ainsi de réaliser une étude par photodiode de la lumière émise par le plasma. Un autre oscilloscope a été rajouté au dispositif expérimental pour faire l'étude simultanée de quatre signaux différents : un pour la caractéristique du courant, et les trois autres pour les caractéristiques de trois photodiodes. L'ensemble de ces signaux est aussi analysé par traitement informatique à partir du logiciel WAVE STAR FOR OSCILLOSCOPES. Le banc capacitif utilisé est un banc haute tension de 10 kV capable de stocker une énergie de 1 kJ. Le dispositif expérimental est donné sur la figure 5.7. Les photodiodes utilisées sont des BPX-65SERIES, et leur pic de sensibilité se situe à 850 nm.

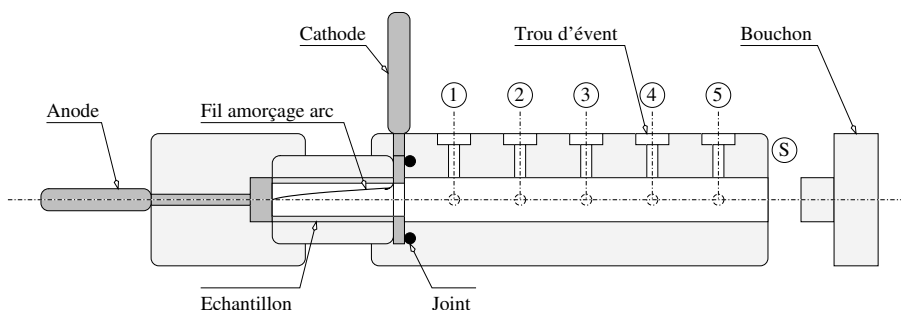


FIG. 5.6 – Schéma de la maquette pour l'étude optique du plasma.

Différentes configurations ont été testées pour caractériser, à partir des photodiodes, le rayonnement émis par le plasma. Ainsi, quatre d'entre elles ont été retenues pour faire des essais :

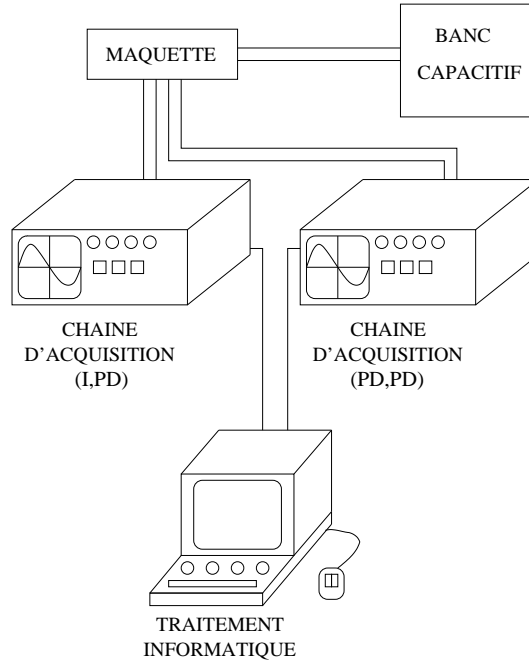


FIG. 5.7 – Schéma du dispositif expérimental pour l'étude optique du plasma.

Photodiodes placées radialement aux trous d'évents

- configuration 1 : l'embout de la maquette est fermé, et les photodiodes sont placées en position 1, 2 et 3.
- configuration 2 : l'embout de la maquette est ouvert, et les photodiodes sont placées en position 1, 2 et 3.
- configuration 3 : l'embout de la maquette est ouvert, tous les trous d'évents sont ouverts et une photodiode est placée à la sortie de la maquette.

Photodiodes placées dans l'axe des trous d'évents

- configuration 4 : l'embout de la maquette est ouvert, le premier trou d'évent est fermé, et les photodiodes sont placées en position 2 et 4 et à la sortie de la maquette.

Pour tous les essais le banc capacitif H.T. est chargé sous une tension de 10 kV, et une photographie a été réalisée en prenant soin de travailler dans une salle noire, et en fixant le temps de pose de l'appareil photographique égal à toute la durée de l'essai.

5.2.2 Résultats et discussion.

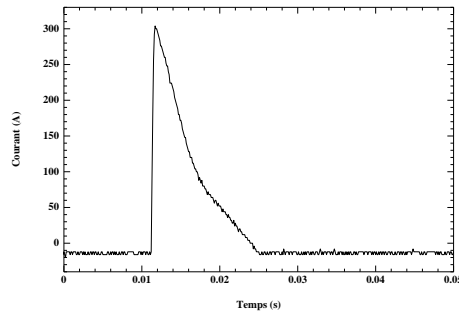
Pour la première configuration, les caractéristiques du courant et des trois photodiodes sont données sur les figures 5.8 (a)-(d). La photographie de l'essai est sur la figure 5.8 (e). La durée de la décharge est de 13 ms environ,

avec un pic de courant à 310 A. A partir des trois caractéristiques des photodiodes, figure 5.8 (b)-(d), il est possible de voir que plus une photodiode est éloignée de l'endroit où a lieu la décharge et plus le signal émis par celle-ci est faible. Pourtant, la photographie de l'essai montre des jets de plasma par l'ensemble des trous d'évents.

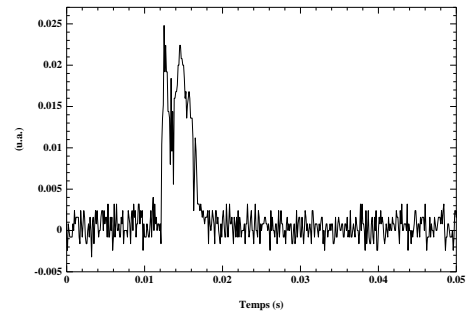
Pour la deuxième configuration, les conditions expérimentales sont identiques à la première excepté l'embout de la maquette qui est ouvert. Les caractéristiques du courant et des trois photodiodes sont données sur les figures 5.9 (a)-(d). La photographie de l'essai est sur la figure 5.9 (e). La durée de la décharge est de 16 ms, avec un pic de courant à 310 A. Cette fois-ci, le signal émis par les trois photodiodes est plus faible que précédemment. De plus, pour les photodiodes qui sont en position 2 et 3, le signal est difficilement discernable du bruit de fond. A partir de la photographie il est possible de vérifier qu'il y a moins de lumière qui sort des trous d'évents, et par contre elle montre bien que le plasma est éjecté par l'embout ouvert de la maquette.

Ce résultat conduit à des mesures selon une troisième configuration. En effet, pour celle-ci tous les trous d'évents et l'embout de la maquette sont ouverts, et une photodiode est placée à la sortie de la maquette pour mesurer le rayonnement émis par le plasma. Les caractéristiques du courant et de la photodiode sont données sur les figures 5.10 (a)-(b). La photographie de l'essai est sur la figure 5.10 (c). La durée de la décharge est encore de 16 ms, avec un pic de courant à 310 A. Il est intéressant de remarquer que le pic d'intensité de la caractéristique de la photodiode est aussi important pour cette configuration que le pic d'intensité de la caractéristique de la photodiode en position 1 pour la première configuration. Il semble donc, que lorsque l'embout de la maquette est fermé, une grande majorité du plasma sort par le premier trou d'évent, alors que dans le cas contraire le plasma sort par l'embout ouvert.

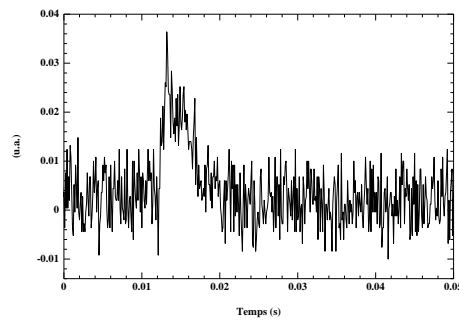
Pour la quatrième configuration, les photodiodes sont placées dans l'axe des trous d'évents et non plus radialement à ceux-ci. Les caractéristiques du courant et des trois photodiodes sont données sur les figures 5.11 (a)-(d). La photographie de l'essai est sur la figure 5.11 (e). La durée de la décharge est toujours de 16 ms, avec un pic de courant à 310 A. Cette continuité permet de dire que les essais sont reproductibles. Avec les caractéristiques des trois



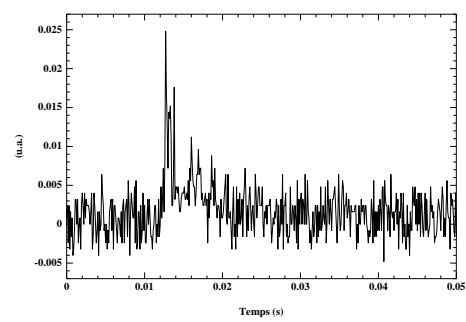
(a) Courant



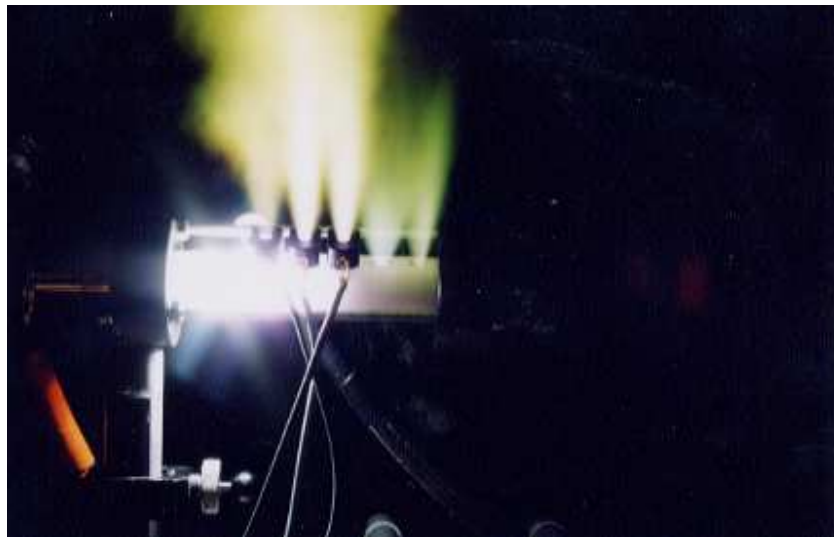
(b) Photodiode 1



(c) Photodiode 2

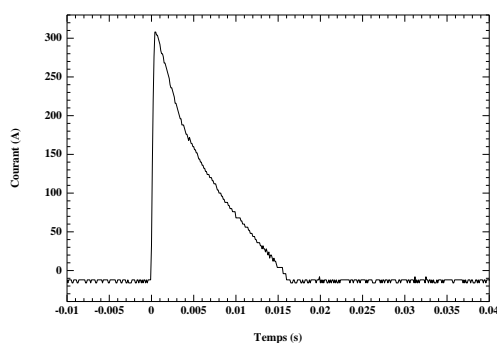


(d) Photodiode 3

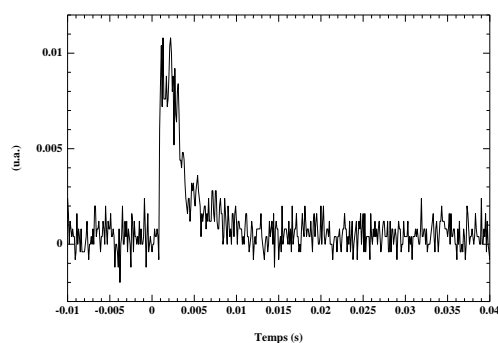


(e) Photographie de la maquette pour l'essai ci- dessus

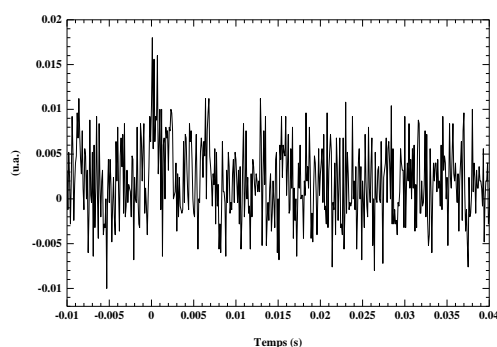
FIG. 5.8 – Caractéristiques du courant et des trois photodiodes pour un essai avec l'embout de la maquette fermé et les photodiodes en position 1, 2 et 3 respectivement. Les photodiodes sont placées radialement aux trous d'évents.



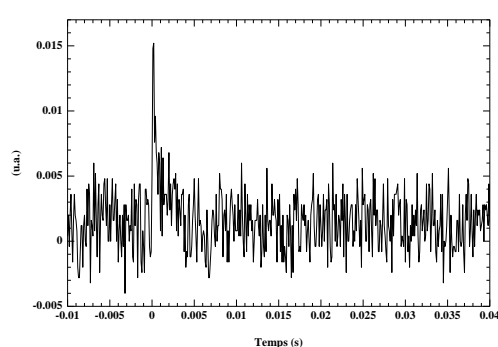
(a) Courant



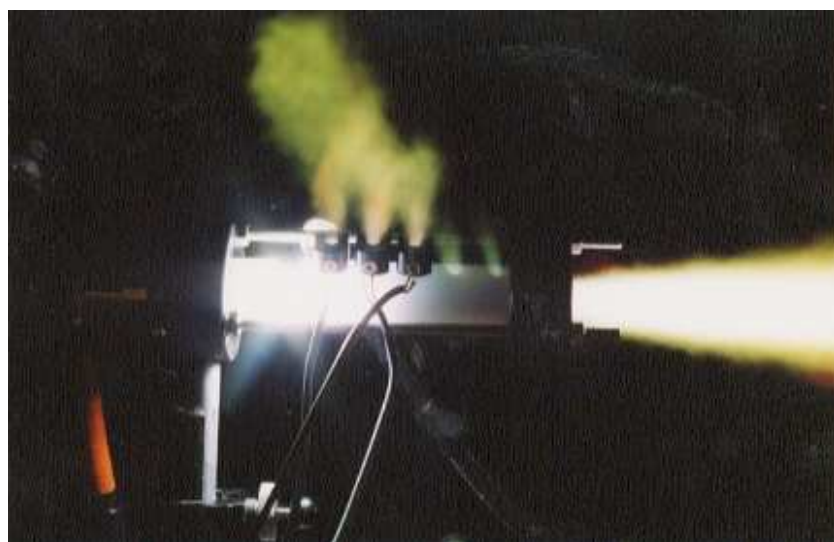
(b) Photodiode 1



(c) Photodiode 2



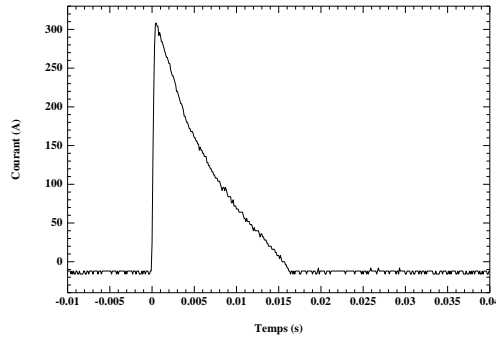
(d) Photodiode 3



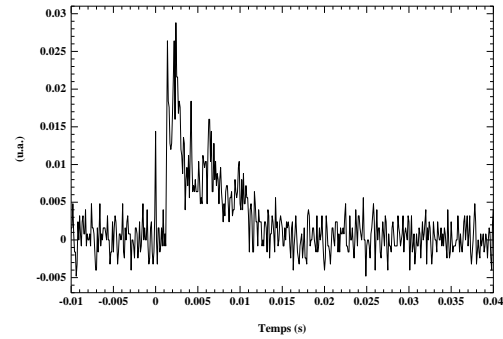
(e) Photographie de la maquette pour l'essai ci- dessus

FIG. 5.9 – Caractéristiques du courant et des trois photodiodes pour un essai avec l'embout de la maquette ouvert et les photodiodes en position 1, 2 et 3 respectivement. Les photodiodes sont placées radialement aux trous d'évents.

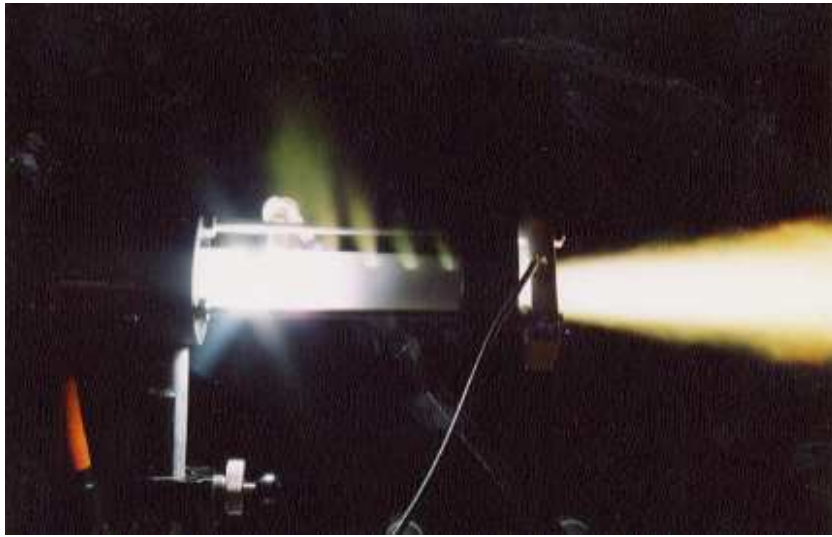
photodiodes, il apparaît que les signaux émis par celles-ci sont beaucoup plus importants dans cette configuration (visée dans l'axe des trous d'évents) que dans les trois autres (visée radiale aux trous d'évents). Le phénomène est identique aux configurations 2 et 3, avec l'éjection du plasma par l'embout ouvert de la maquette.



(a) Courant

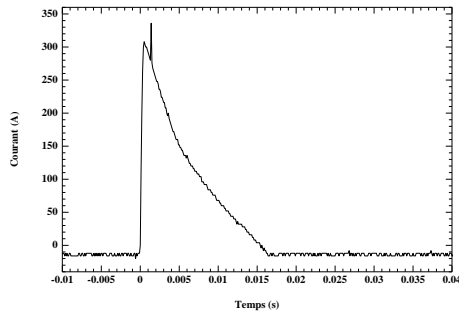


(b) Photodiode 1

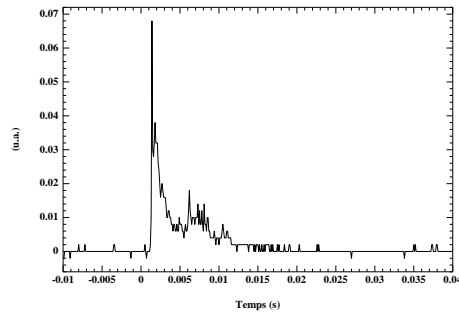


(c) Photographie de la maquette pour l'essai ci- dessus

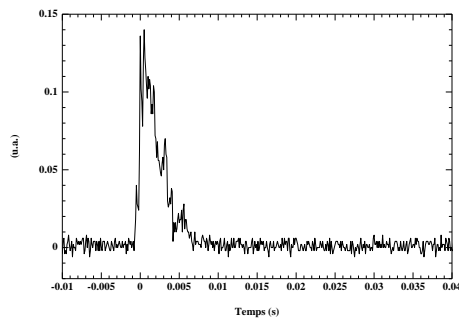
FIG. 5.10 – Caractéristiques du courant et d'une photodiode lorsque celle-ci est placée à la sortie de la maquette et lorsque tous les trous d'évents sont ouverts. Les photodiodes sont placées radialement aux trous d'évents.



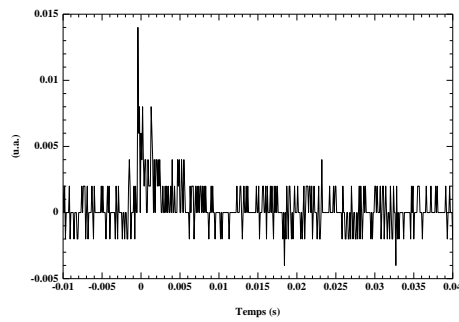
(a) Courant



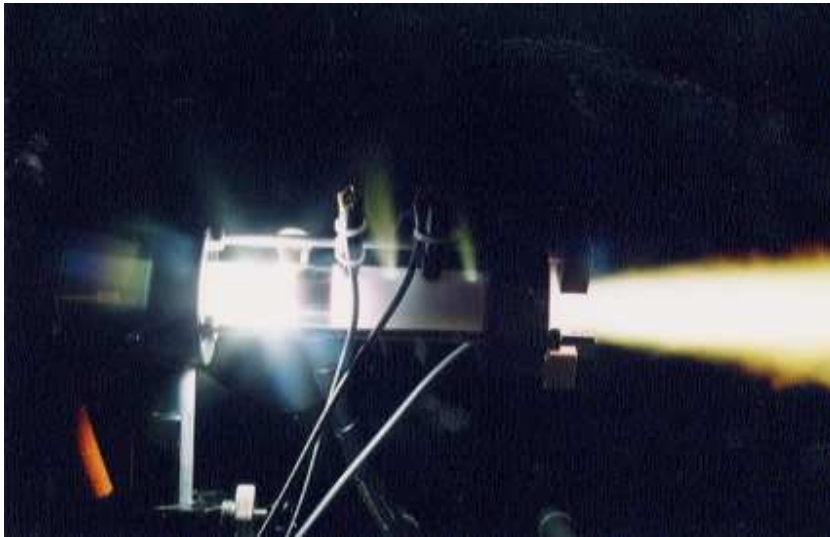
(b) Photodiode 1



(c) Photodiode 2



(d) Photodiode 3



(e) Photographie de la maquette pour l'essai ci- dessus

FIG. 5.11 – Caractéristiques du courant et des trois photodiodes pour un essai avec l'embout de la maquette ouvert et le premier trou d'évent fermé. Les photodiodes sont en position 2, 4 et à la sortie de la maquette respectivement. Les photodiodes sont placées dans l'axe des trous d'évents.

CONCLUSION

Pour ce travail, une étude de l'interaction plasma-isolant à l'échelle microscopique a été proposée, pour essayer de comprendre les mécanismes fondamentaux d'ablation de matériaux polymères : chauffage du matériau (action thermique) ou dépôt d'énergie par collision. Pour cela, à partir de la dynamique moléculaire, il a été développé un code de calcul basé sur la résolution des équations d'Hamilton.

L'inconvénient de cette technique réside dans le temps de calcul. Typiquement, la durée d'une simulation, avec un nombre raisonnable d'atomes (quelques milliers) et un temps d'intégration assez long (quelques dizaines de pico-secondes), est d'environ une vingtaine de jours Pour pallier cette difficulté, des stratégies de calculs ont été développées mais surtout, il a fallu changer de système d'exploitation pour profiter au maximum des performances du micro-ordinateur. D'autre part, l'accès aux paramètres physiques des potentiels d'interaction, comme par exemple pour le potentiel de Lennard-Jones, des atomes autres que ceux de l'ensemble CHON reste très difficile.

Les simulations réalisées dans ce mémoire ont permis de montrer que le transfert d'énergie se faisait par collision entre les particules incidentes et la surface du matériau polymère. Si localement, la densité d'énergie est suffisante, il est alors possible de briser des liaisons chimiques et amorcer l'ablation du polymère. Dans le cas contraire, l'énergie est dissipée dans l'ensemble du cristal, ce qui a pour effet d'augmenter globalement sa température.

Dans le cadre de l'étude expérimentale, les essais réalisés au laboratoire ont montré qu'à la pression atmosphérique, le polyoxyméthylène (POM) subit plus d'ablation que le polyéthylène (PE). Par contre lorsque la pression a pu être contenue dans le système, la masse de PE perdue est beaucoup plus importante que celle du POM. Ceci confirme les calculs thermodynamiques théoriques qui prédisaient une différence de comportement entre un plasma issu de l'ablation du POM ou du PE. Il semble aussi, dans le cadre de l'ablation du polyéthylène, que la formation du graphite joue un rôle prépondérant, en augmentant de manière sensible la durée de l'interaction.

Pour l'avenir, il semble nécessaire d'étendre le modèle à d'autres interactions. Notamment, il serait très intéressant de modéliser l'interaction photon-matière pour observer le comportement du matériau polymère face à un flux de photons. Il serait ainsi possible de quantifier la masse de matière perdue en fonction de la longueur d'onde des photons incidents. Il faudrait aussi

élargir le modèle aux interactions des particules chargées (ions et électrons) avec le matériau polymère. Enfin, il serait aussi souhaitable de développer des modèles d'autres polymères comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE ou téflon) ou le polyoxyméthylène (POM). Il semble d'une part que ces matériaux aient une sensibilité différente pour certaines longueurs d'ondes, et d'autre part que la nature du plasma peut être différente selon la nature du matériau polymère.

Dans le cadre de l'expérimentation d'autres mesures devront être aussi réalisées pour caractériser le phénomène d'ablation en fonction des différents paramètres : la nature de l'isolant, l'énergie injectée, la nature du fil explosé, les dimensions des échantillons en plastique et surtout la pression dans le système. Un effort devra être fait pour mesurer cette pression dans la maquette réalisée au Laboratoire. En effet, cette grandeur fondamentale couplée à la masse perdue et aux dimensions du système peut apporter des informations importantes pour une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui interviennent lors de la décharge. Il serait aussi souhaitable de faire des mesures spectroscopiques du plasma afin de mieux le caractériser.

Bibliographie

- [ALL86] M.P. ALLEN D.J. TILDESLEY
Computer simulation of liquids.
Oxford University Press ISBN 0-19-855645-4
- [AND96] P. ANDRE
Composition and thermodynamic properties of ablated vapours of PMMA , PA6-6, PETP, POM and PE.
J. Phys. D : Appl. Phys. , Vol.29, pp 1963-1972, 1996
- [AND97-1] P. ANDRE
The influence of graphite on the composition and thermodynamic properties of plasma formed in ablated vapour of PMMA, PA6-6, PETP, POM and PE used in circuit-breakers .
J. Phys. D : Appl. Phys. , Vol.30, pp 475-493, 1997
- [AND97-2] P. ANDRE
Etude d'un plasma de SF₆ hors d'équilibre thermique. J. Phys. III, Vol.7, pp 1339-1359, 1997
- [ASP85] H. ASPDEN
The exploding wire phenomenon.
Physics Letters , Vol.107A No.5, pp 238-240, 1985
- [ASP87] H. ASPDEN
The exploding wire phenomenon as an inductive effect.
Physics Letters A , Vol.120 No.2, pp 80-82, 1987
- [BON64] A. BONDI
Van Der Waals Volumes and Radii.
J. of Physical Chemistry , Vol.68 No.3, pp 441-451, 1964
- [BRO99] R.E. BROWN P.M. McEWAN
Unduloid formation and causation of current interruption in current-carrying wires.
Sixth International conference on electric fuses and their applications , pp 101-104, 20-22 Sept. 1999
- [BRU00] L. BRUNET P. LAMY Etude de l'absorption UV/visible des polymères.
Rapport interne GIAT Industrie 99-23

- [CAL92] M.P. CALVO J.M. SANZ-SERNA
Order conditions for canonical Runge-Kutta-Nyström methods.
B.I.T., Vol.32, pp 131-142, 1992
- [CAL93] M.P. CALVO J.M. SANZ-SERNA
The development of variable-step symplectic integrators, with application to the two-body problem.
SIAM J. Sci. Comput., Vol.14 No.4, pp 936-952, 1993
- [CHA73] CHANG LYOUNG KONG
Combining rules for intermolecular potential parameters. II. Rules for the Lennard-Jones (12-6) potential and the Morse potential.
J. of Chemical Physics, Vol.59, pp 2464-2467, 1973
- [DUB76] M. DUBOIS
Le SF₆, gaz diélectrique.
Cahiers techniques Merlin Gerin, No.78, 1976
- [DUF00] E. DUFFOUR
Molecular dynamic simulation of the interaction, at high energy, between the N₂ molecule and polyethylene
J. of Chemical Physics, Vol.113 No.18, pp 1-7, 2000
- [FAU97] G. FAURE
Spectroscopie moléculaire : Calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques.
Thèse n° 955, Université Blaise Pascal Clermont Ferrand, 1997
- [GEL90-1] A. GELB B.G. SUMPTER D.W. NOID
Computer simulation of molecular collisions with a polymer surface.
J. Phys. Chem., Vol.94, pp 809-814, 1990
- [GEL90-2] A. GELB B.G. SUMPTER D.W. NOID
Molecular dynamics calculations of energy transfer to polymer surfaces.
Chemical Physics Letters, Vol.169 No.1,2, pp 103-108, 1990
- [GRAN83] P. GRANEAU
First indication of ampere tension in solid electric conductors.
Physics Letters , Vol.97A No.6, pp 253-255, 1983
- [GRAY94] S.K. GRAY D.W. NOID B.G. SUMPTER
Symplectic integrators for large scale molecular dynamics simulations : a comparison of several explicit methods.
J. Chem. Phys., Vol.101 No.5, pp 4062-4072, 1994
- [HER79] K.P. HUBER G. HERZBERG
Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of diatomic molecules.
Van Nostrand Reinhold Company, ISBN 0-442-23394-9(v.4)

- [HIR41] H.M. HULBURT J.O. HIRSCHFELDER
Potential Energy Functions for diatomic molecules.
J. of Chemical Physics, Vol.9, pp 61-69, 1941
- [HIR54] J.O. HIRSCHFELDER C.F. CURTISS R.B. BIRD
Molecular theory of gases and liquids.
John Wiley and Sons Inc., ISBN 0-471-40065-3
- [HIR61] H.M. HULBURT J.O. HIRSCHFELDER
Erratum : Potential Energy Functions for diatomic molecules.
J. of Chemical Physics, Vol.35, pp 1901, 1961
- [HOL96] D.B. HOLT B.L. FARMER K.S. MACTURK R.K. EBY
Fluoropolymer force fields derived from semiempirical molecular orbital calculations.
Polymer , Vol.37, pp 1847-1855, 1996
- [LAN67] L. LANDAU E. LIFCHITZ
Physique statistique.
Deuxième édition., Edition MIR U.R.S.S. 1967
- [McLA92] R.I. McLACHLAN P. ATELA
The accuracy of symplectic integrators.
Nonlinearity, Vol.5, pp 541-562, 1992
- [MEU98] P. MEUNIER
Réalisation et utilisation d'un banc d'essais pour l'étude expérimentale de l'interaction plasma-isolant.
These du Conservatoire National des Arts et Métiers, 1998
- [NOI90] D.W. NOID B.G. SUMPTER B. WUNDERLICH
Molecular dynamics simulation of the condensed state of polyethylene.
Macromolecules, Vol.23 , pp 664-669, 1990
- [OKA99] O. OKADA K. OKA S. KUWAJIMA K. TANABE
Molecular dynamics studies of amorphous poly(tetrafluoroethylene).
Molecular simulation, Vol.21, pp 325-342, 1999
- [OKA00] O. OKADA K. OKA S. KUWAJIMA S. TOYODA K. TANABE
Molecular simulation of an amorphous poly(methyl methacrylate)-poly(tetrafluoroethylene) interface.
Computational and theoretical polymer science, Vol. 10, pp 371-381, 2000
- [OKU92-1] D. OKUNBOR R.D. SKEEL
An explicit Runge-Kutta-Nyström method is canonical if and only if its adjoint is explicit.
SIAM J. Numer. Anal., Vol.29 No.2, pp 521-527, 1992

- [OKU92-2] D. OKUNBOR R.D. SKEEL
Explicit canonical methods for hamiltonian systems.
Mathematics of Computation, Vol.59 No.200, pp 439-455, 1992
- [OKU93] D. OKUNBOR R.D. SKEEL
Canonical numerical methods for molecular dynamics simulations.
J. of Computational Chemistry, Vol.15 No.1, pp 72-79, 1993
- [OKU94] D. OKUNBOR R.D. SKEEL
Canonical Runge-Kutta-Nyström methods of orders five and six.
J. of Computational and Applied Mathematics, Vol.51, pp 375-382, 1994
- [POL] WILEY
Polymer Handbook
Second edition, New-York
- [RAP95] D.C.RAPAPORT
The art of molecular dynamics simulation.
Cambridge University Press ISBN 0-521-59942-3
- [ROT96] U. RÖTHLISBERGER K. LAASONEN M.L. KLEIN M. SPRIK
The torsional potential of perfluoro n-alkanes : a density functional study.
J. Chem ; Phys., Vol.104 No.10, pp 3692-3700, 1996
- [SAN91] J.M. SANZ-SERNA
Symplectic integrators for Hamiltonian problems :an overview.
Acta Numerica, pp 243-286, 1991
- [SPR97] M. SPRIK U. RÖTHLISBERGER M.L. KLEIN
Structure of solid poly(tetrafluoroethylene) : a computer simulation study of chain orientational, translational, and conformational disorder.
J. Phys. Chem. B ,Vol.101 , pp 2745-2749, 1997
- [SUM90-1] B.G. SUMPTER D.W. NOID B. WUNDERLICH
Computer experiments on the internal dynamics of crystalline polyethylene : mechanistic details of conformational disorder.
J. of Chemical Physics, Vol.93 No.9, pp 6875-6889, 1990
- [SUM90-2] B.G. SUMPTER G.A. VOTH D.W. NOID B. WUNDERLICH
Infrared laser-induced chaos and conformational disorder in a model polymer crystal : melting vs ablation.
J. of Chemical Physics, Vol.93 No.8, pp 6081-6091, 1990
- [TER86] J.G. TERNAN
Stresses in rapidly heated wires.
Physics Letters A , Vol.115 No.5, pp 230-232, 1986

- [TOD95] B.D. TODD D.J. EVANS P.J. DAIVIS
Pressure tensor for inhomogeneous fluids Physical Review E, Vol.52
No.2, pp 1627-1638, 1995
- [TUZ95] R.E. TUZUN D.W. NOID B.G. SUMPTER
Molecular dynamics treatment of torsional interactions accompanied by
dissociation.
Macromol. Theory Simul., Vol.4, pp 909-920, 1995
- [TUZ96] R.E. TUZUN D.W. NOID B.G. SUMPTER
Efficient computation of potential energy first and second derivatives for
molecular dynamics, normal coordinate analysis, and molecular mecha-
nics calculations.
Macromol. Theory Simul., Vol.5, pp 771-788, 1996
- [TUZ97] R.E. TUZUN D.W. NOID B.G. SUMPTER
Recent advances in polymer molecular dynamics simulation and data
analysis.
Macromol. Theory Simul., Vol.6, pp 855-880, 1997
- [WEE81] J.J. WEEKS E.S. CLARK R.K. EBY
Crystal structure of the low temperature phase (II) of polytetrafluoroe-
thylene.
Polymer , Vol.22, pp 1480-1486, 1981
- [YOS90] H. YOSHIDA
Construction of higher order symplectic integrators.
Physics Letters A, Vol.150, pp 262-268, 1990